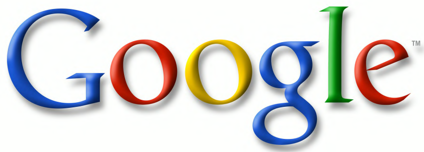
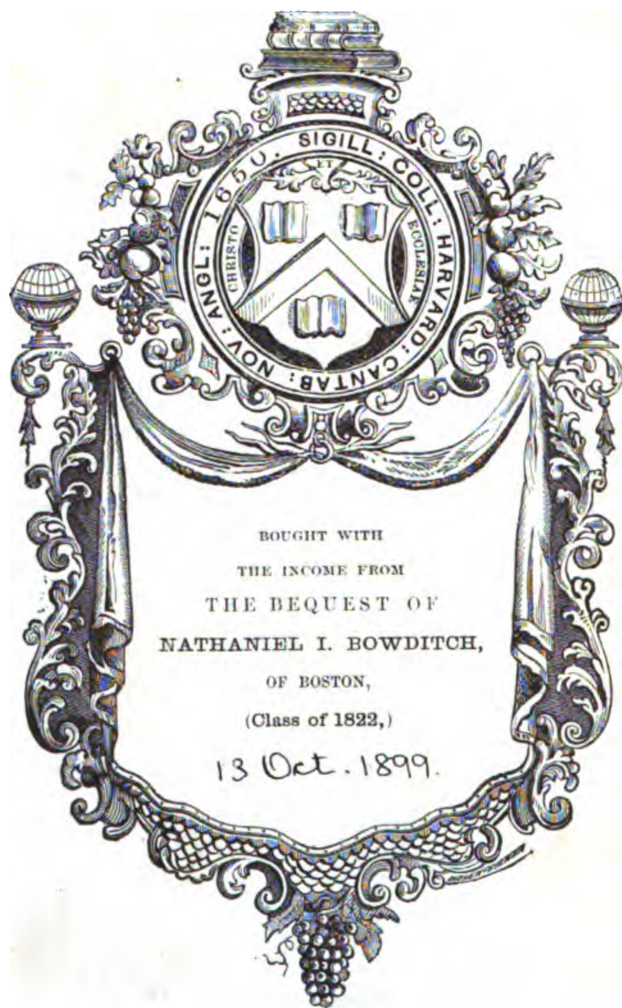



WIDENER LIBRARY
HX GFML


SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE
BOUGHT WITH
THE INCOME FROM
THE BEQUEST OF
NATHANIEL I. BOWDITCH,
OF BOSTON,
(Class of 1822,)
13 Oct. 1899.



Jahrbuch der Elektrochemie.

Berichte
über die
Fortschritte des Jahres 1898.

Unter Mitwirkung der Herren Prof. Dr. K. Elbs-Giessen,
Prof. Dr. F. W. Küster-Clausthal und Dr. H. Danneel-Aachen

herausgegeben

von

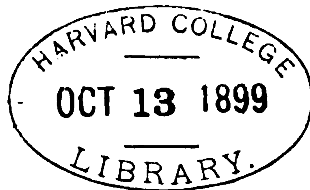
Dr. W. Nernst,
o. Professor an der Universität Göttingen,
Director des Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie,

und

Dr. W. Borchers,
o. Professor an der Technischen Hochschule Aachen,
Vorstand des Laboratoriums für Metallhüttenkunde und Elektrometallurgie.

V. Jahrgang.

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1899.


HARVARD COLLEGE
OCT 13 1899
LIBRARY.

Vorwort.

Dem Vorwort des vorigen Jahrganges ist kaum etwas hinzuzufügen. Auch in diesem Jahre ist das Buch nicht so prompt erschienen, wie wir wohl gewünscht hätten; es liegt dies zum grossen Theil daran, dass bei der fortgesetzt gewaltig steigenden geistigen Produktion auf unserem Gebiete das rechtzeitige Verschaffen der Originalarbeiten immer mehr Schwierigkeiten macht, zumal da auch die Zahl der Zeitschriften ins Unübersichtliche zu wachsen beginnt, in denen Arbeiten elektrochemischen Interesses veröffentlicht werden. Es dürfte wohl deshalb eine nochmalige dringende Bitte um Unterstützung seitens der Autoren durch Uebersenden von Sonderabdrücken oder wenigstens durch Quellenangaben an die das betreffende Kapitel im Jahrbuch behandelnden Mitarbeiter begründet sein.

Die Fülle des Materials hat eine weitere Verstärkung des Jahrbuchs veranlasst. Wir haben jedoch davon abgesehen, deswegen an den Referaten über diejenigen Arbeiten Kürzungen vorzunehmen, die in weniger leicht zugänglichen, insbesondere ausländischen Zeitschriften erschienen sind. Denn das Jahrbuch bezweckt nicht nur, eine übersichtliche Litteraturzusammenstellung zu liefern, sondern soll vor allen Dingen auch denjenigen Lesern, denen Zeit oder Gelegenheit zur Lektüre der Originalarbeiten fehlt, den Gedankengang, der den betreffenden Autor zu der Untersuchung veranlasst und bei der Durchführung geleitet hat, wiederzugeben suchen.

Göttingen und Aachen, im Juli 1899.

Die Herausgeber

Nernst. Borchers.

Inhaltsverzeichniss.

I.
Wissenschaftlicher Theil.

II.
Angewandte Elektrochemie.

I.

Wissenschaftlicher Theil.

Allgemeines.

Unterricht.

Verbandsexamen. — Die Diskussion auf der Versammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in München über die Einführung eines staatlichen Chemikerexamens (vgl. d. Jahrb. 4. 1) und die dort laut gewordenen Klagen aus den Kreisen der chemischen Praxis über die ungenügende Garantie, die das Doktorexamen der Universitäten und das Diplomexamen der technischen Hochschulen für eine allgemeine gründliche Ausbildung der Chemiker bieten, sind insofern von Erfolg gewesen, als von einem in Braunschweig unter dem Vorsitz von Prof. A. v. Bayer gegründeten Verband der Laboratoriumsvorstände an deutschen Hochschulen beschlossen ist, nur solche Kandidaten zum Doktor- resp. Diplomexamen zuzulassen, die ein von dem Verbande in seinen Anforderungen präzisirtes[1] Vorexamen bestanden haben. Dem Verbande gehören fast sämmtliche Vorstände der staatlichen Unterrichtslaboratorien an deutschen Universitäten und technischen Hochschulen an. Für den elektrochemischen Unterricht ist dies Examen insofern von Interesse, als dem angehenden Elektrochemiker durch dasselbe Gelegenheit geboten ist, dem Dozenten, bei dem er selbständige Arbeiten zu machen gedenkt, seine genügenden Kenntnisse in der reinen Chemie zu dokumentiren. Doch ist nicht zu vergessen, dass für ein eingehendes Studium der theoretischen Elektrochemie Kenntniss der Grundlagen der Physik ebenso nöthig ist, wie diejenige der Elemente der höheren Analysis, der Differential- und Integralrechnung und der analytischen Geometrie.

Institutsbeschreibungen. — Ausser der am 3. Januar d. J. vollzogenen Einweihung des Instituts für physikalische Chemie in Leipzig (vergl. d. Jahrb. 4. 1), sei die Neueinrichtung einer elektro-

1) Ber. des Verbandes der Lab.-Vorst. an deutchen Hochschulen 1. 1 und Zeitschr. f. Elektroch. 5. 325.

chemischen Abtheilung im chemischen Institut zu Breslau[1], diejenige für elektrometallurgische Arbeiten an der kgl. technischen Hochschule zu Aachen[2] erwähnt, sowie eine Beschreibung über die elektrolytische Einrichtung der k. k. Bergakademie in Leoben von H. Paweck.[3]

Bücherschau. — Der elektrochemische Büchermarkt hat im Berichtsjahre mehrere werthvolle Acquisitionen gemacht, über die dieses Jahrbuch am Schluss ein zusammenfassendes Verzeichniss enthält. Für die wissenschaftliche Elektrochemie sind besonders zu erwähnen: F. Kohlrausch und L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, insbesondere der Lösungen; Methoden, Resultate und chemische Anwendungen.[4] Das Büchlein enthält neben ausgedehnten Tabellen über die Leitfähigkeit wässeriger Lösungen, Temperaturkoeffizienten derselben, Beweglichkeiten, Ueberführungszahlen, Löslichkeit von Salzen, Volumbestimmung, Wassergehalt und Dauerhaftigkeit von Salzen, Atom- und Aequivalentgewichte, Logarithmen u. s. w. eine eingehende Behandlung der Methoden und Instrumente für die Messung von Leitfähigkeiten, praktische Winke für die Handhabungen derselben, sowie auch theoretische Erörterungen über die bei den Leitfähigkeitsmessungen in Betracht kommenden physikalischen Gesetze, so dass es sich als Nachschlagebuch wie auch als Lehrbuch gleich nützlich und werthvoll erweisen wird. Eine speziellere Behandlung des Inhalts siehe unter Kapitel „Leitfähigkeit“. — G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektricität.[5] Das Erscheinen des vierten Bandes vollendet die zweite Auflage dieses weitverbreiteten klassischen Werkes. Dieser Band ist gleich dem dritten für den Elektrochemiker von besonderem Interesse, da er die Lehre von der Induktion und ein Kapitel über die absoluten Maasse der elektrischen Konstanten enthält. — W. Nernst, Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik.[6] Diese zweite Auflage des bekannten Buches hat eine tiefer gehende Veränderung oder Ausgestaltung prinzipieller Natur nicht erhalten; doch ist es durch die Einflechtung der grossen Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der physikalischen Chemie in den seit der ersten Auflage verstrichenen 5 Jahren etwas umfangreicher

1) F. W. Küster, Zeitschr. f. Elektroch. 4. 552.
2) W. Borchers, ib. 5. 215—217.
3) Oest. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 46. 1—20.
4) Verlag von B. G. Teubner, Leipzig.
5) Verlag von F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig.
6) Verlag von F. Enke, Stuttgart.

geworden. Ausführlicher ist in dieser Auflage die Elektrochemie in drei Kapiteln (Allgemeine Thatsachen, Thermodynamische Theorie, Osmotische Theorie) mit der dem ganzen Buch eigenen, mit möglichster Erschöpfung des Stoffes verbundenen prägnanten Kürze behandelt worden. — F. Haber, Grundriss der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage.[1] Das von der organisch-chemischen Industrie schon längst als für ihre Entwickelung fördernd, ja als nothwendig anerkannte Handinhandgehen von Theorie und Praxis hat in der Elektrochemie noch nicht die verdiente Berücksichtigung gefunden. Gerade hier liegt, wie Verf. in seiner Vorrede durchaus zutreffend ausführt, „in der Anschauungswelt, die Helmholtz, van't Hoff, Ostwald, Arrhenius, Nernst u. a. geschaffen haben, eine Fülle von technisch produktiven Gedanken noch ungenutzt und ungewürdigt." Andrerseits liegt in den Fabriken eine Fülle von Versuchsmaterial begraben, von der die Aussenwelt nichts erfährt, und dessen Veröffentlichung der theoretischen Forschung von grossem Nutzen sein könnte. Ist doch z. B. die Trennung von Metallen mit Hülfe der Unterschiede in den Zersetzungsspannungen ihrer Salze mehrere Jahre in gewissen Fabriken technisch benutzt worden, bevor die bekannten Arbeiten von Kiliani und Freudenberg veröffentlicht waren. Es ist dies sehr zu bedauern, wenn auch der Technik vielleicht kein direkter Vorwurf daraus zu machen ist, da sie durch geschäftliche Rücksichten oft zur Verheimlichung solcher Erkenntnisse gezwungen sein mag. Im Interesse der Wissenschaft und einer gedeihlichen Entwickelung der Elektrochemie ist es aber zu wünschen, dass die Fabriken die Gründe für die Geheimhaltung auf ihre Stichhaltigkeit möglichst eingehend prüfen und, wenn irgend angängig, die wissenschaftlichen Errungenschaften ihrer Versuchslaboratorien veröffentlichen. Dem Verf. ist daher zu danken, dass er versucht hat, die praktische und die theoretische Elektrochemie in ihrer Abhängigkeit voneinander zu behandeln. Die Klarheit und stellenweise ganz hervorragende Anschaulichkeit der Darstellung, z. B. die der Ionenwanderung, gewährleistet dem Buch sicher Verbreitung, doch sind im wissenschaftlichen Theil einige kleine Versehen untergelaufen. Z. B. leitet Verf. auf S. 61 aus der Elektrolysirbarkeit einer Silbernitratlösung zwischen Silberelektroden mit jeder beliebig kleinen Potentialdifferenz (die übrigens nur im ersten Moment möglich ist wegen der sich sofort ausbildenden Konzentrationspolarisation) die Folgerung ab, dass ein in Lösung befindliches $AgNO_3$-Molekül zu seiner Zerlegung keinen

1) Verlag R. Oldenbourg, München-Leipzig.

Energieaufwand erfordert; dies sei ein Beweis dafür, dass das Silbernitrat bereits gespalten, d. h. dissociirt sei. Dass am andern Pol durch Lösung einer gleichen Silbermenge die aufgewendete Energie sofort wieder gewonnen werde, sei belanglos, „denn der Aufwand muss ebenso nothwendig vorher geleistet werden, ehe der Gewinn gemacht werden kann, wie ein Gewicht gehoben werden muss, ehe durch sein Fallen die Hubarbeit wieder gewonnen werden kann.“ Verf. vergisst, dass Ausscheidung an der Kathode und Auflösung an der Anode absolut gleichzeitig stattfinden müssen, da es sonst einen Moment geben muss, während dessen Elektricitätsmengen in der Flüssigkeit angehäuft sind. Diese Beweisführung scheint also nicht stichhaltig zu sein. Auf S. 83 erklärt Verf., dass man auf dem Boden der kinetischen Gastheorie zu mathematischen, für die Naturwissenschaft werthlosen Phantasien kommt, wenn man bei der Berechnung der Gewichte der Einzelatome nicht berücksichtigt, dass die Betrachtung der Atome und Moleküle nur mit gleichzeitiger Berücksichtigung der unendlich kleinen Entfernung derselben voneinander zu Schlüssen benutzt werden kann. Denn der Gehalt von OH- und H-Ionen berechnet sich z. B. im Liter Wasser auf $^1/_{11000000}$ Grammäquivalente; es findet sich nun nach dem aus der kinetischen Gastheorie berechneten Gewicht eines Atoms, „dass ein Atom Wasserstoff in 1 ccm bereits mehr als $^1/_{11000000}$ Grammäquivalente pro Liter bedeutet. In einem einzelnen Kubikcentimeter könnte also kein ganzes Ion sein u. s. w.“ Hier hat sich Verf. sehr verrechnet. Nach den Berechnungen aus der kinetischen Gastheorie wiegt ein Atom Wasserstoff in Wirklichkeit $8{,}3 \times 10^{-25}$ g. Sind also in einem Liter 10^{-7} g Wasserstoffionen, so befindet sich in $8{,}3 \times 10^{-18}$ Litern Wasser noch immer ein Wasserstoffion. Es ist aber wohl denkbar, dass in einer noch kleineren Wassermasse kein Ion vorhanden ist. Im Uebrigen ist diese Frage von Ostwald bereits erledigt. Da das Gleichgewicht zwischen den dissociirten und nicht dissociirten Molekülen in Flüssigkeiten ein kinetisches ist, so ist in einer sehr kleinen Flüssigkeitsmenge vielleicht in einem Zeitmoment kein Ion vorhanden, im nächsten Zeitmoment aber wohl, und man kann diese Zeitmomente so klein annehmen, wie man wünscht. In diesem Falle bleibt also der kinetischen Gastheorie der Vorwurf, zur „Abstrusität“ zu führen, erspart.

Für das Studium der Mathematik sei die zweite Auflage der Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften von W. Nernst und A. Schoenflies[1] erwähnt, die

1) Verlag E. Wolff, München-Leipzig.

gegenüber der ersten Auflage durch einige Zusätze, wie Beispiele aus der Thermodynamik, ferner Determinantentheorie u. s. w. erweitert ist. Es sei hier noch einmal darauf hingewiesen, dass das Studium der Mathematik dem Chemiker, insbesondere dem Elektrochemiker nicht genug empfohlen werden kann. Dem schnell fortschreitenden Ausbau, den gerade die theoretische Elektrochemie zur Zeit erfährt, zu folgen, ist ganz unmöglich ohne die Kenntniss der Grundbegriffe der höheren Analysis; sehr treffend bemerkt H. Jahn in der Vorrede zu seinem „Grundriss der Elektrochemie“: „Auch die Chemiker müssen sich allmählich an den Gedanken gewöhnen, dass ihnen die theoretische Chemie ohne die Beherrschung der Elemente der höheren Analysis ein Buch mit sieben Siegeln bleiben wird. Ein Differential- oder Integralzeichen muss aufhören, für den Chemiker eine unverständliche Hieroglyphe zu sein, ... wenn er sich nicht der Gefahr aussetzen will, für die Entwickelung der theoretischen Chemie jedes Verständniss zu verlieren. Denn es ist ein fruchtloses Bemühen, in seitenlangen Auseinandersetzungen halb klar machen zu wollen, was eine Gleichung dem Eingeweihten in einer Zeile sagt.“

Kommissionsberichte und zusammenfassende Referate. — Wie im vorigen, so sind auch in diesem Jahre eine Anzahl zusammenfassender Referate sowie Mittheilungen über die Thätigkeit wissenschaftlicher Kommissionen veröffentlicht. — Als Frucht der Arbeiten der Kommission für elektrische Maasseinheiten ist von der Regierung folgendes Gesetz verordnet worden:

§ 1. Die gesetzlichen Einheiten für elektrische Messungen sind das Ohm, das Ampère und das Volt.

§ 2. Das Ohm ist die Einheit des elektrischen Widerstandes. Es wird dargestellt durch den Widerstand einer Quecksilbersäule von der Temperatur des schmelzenden Eises, deren Länge bei durchweg gleichem, einem Quadratmillimeter gleich zu achtendem Querschnitt 106,3 cm und deren Masse 14,4521 g beträgt.

§ 3. Das Ampère ist die Einheit der elektrischen Stromstärke. Es wird dargestellt durch den unveränderten elektrischen Strom, welcher bei dem Durchgange durch eine wässerige Lösung von Silbernitrat in einer Sekunde 0,001118 g Silber niederschlägt.

§ 4. Das Volt ist die Einheit der elektromotorischen Kraft. Es wird dargestellt durch die elektromotorische Kraft, welche in einem Leiter, dessen Widerstand ein Ohm beträgt, einen elektrischen Strom von einem Ampère erzeugt.

§ 5. Der Bundesrath ist ermächtigt: a) die Bedingungen festzusetzen, unter denen bei Darstellung des Ampère (§ 3) die Ab-

scheidung des Silbers stattzufinden hat, b) Bezeichnungen für die Einheit der Elektricitätsmenge, der elektrischen Arbeit und Leistung, der elektrischen Kapacität und der elektrischen Induktion festzusetzen, c) Bezeichnungen für die Vielfachen und Theile der elektrischen Einheiten (§§ 1, 5b) vorzuschreiben, d) zu bestimmen, in welcher Weise die Stärke, die elektromotorische Kraft, die Arbeit und Leistung der Wechselströme zu berechnen ist.

§ 6. Bei der gewerbsmässigen Abgabe elektrischer Arbeit dürfen Messwerkzeuge, sofern sie nach den Lieferungsbedingungen zur Bestimmung der Vergütung dienen sollen, nur verwendet werden, wenn ihre Angaben auf den gesetzlichen Einheiten beruhen. Der Gebrauch unrichtiger Messgeräthe ist verboten. Der Bundesrath hat nach Anhörung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt die äussersten Grenzen der zu duldenden Abweichungen von der Richtigkeit festzusetzen. Der Bundesrath ist ermächtigt, Vorschriften darüber zu erlassen, inwieweit die im Absatz 1 bezeichneten Messwerkzeuge amtlich beglaubigt oder einer wiederkehrenden amtlichen Ueberwachung unterworfen sein sollen.

§ 7. Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt hat Quecksilbernormale des Ohm herzustellen und für deren Kontrolle und sichere Aufbewahrung an verschiedenen Orten zu sorgen. Der Widerstandswerth von Normalen aus festen Metallen, welche zu den Beglaubigungsarbeiten dienen, ist durch alljährlich zu wiederholende Vergleichungen mit den Quecksilbernormalen sicherzustellen.

§ 8. Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt hat für die Ausgabe amtlich beglaubigter Widerstände und galvanischer Normalelemente zur Ermittelung der Stromstärken und Spannungen Sorge zu tragen.

§ 9. Die amtliche Prüfung und Beglaubigung elektrischer Messgeräthe erfolgt durch die Physikalisch-Technische Reichsanstalt. Der Reichskanzler kann die Befugniss hierzu auch anderen Stellen übertragen. Alle zur Ausführung der amtlichen Prüfung benutzten Normale und Normalgeräthe müssen durch die Physikalisch-Technische Reichsanstalt beglaubigt sein.

§ 10. Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt hat darüber zu wachen, dass bei der amtlichen Prüfung und Beglaubigung elektrischer Messgeräthe im ganzen Reichsgebiete nach übereinstimmenden Grundsätzen verfahren wird. Sie hat die technische Aufsicht über das Prüfungswesen zu führen und alle darauf bezüglichen technischen Vorschriften zu erlassen. Insbesondere liegt ihr ob, zu bestimmen, welche Arten von Messgeräthen zur amtlichen Beglaubigung zugelassen

werden sollen, über Material, sonstige Beschaffenheit und Bezeichnung der Messgeräthe Bestimmungen zu treffen, das bei der Prüfung und Beglaubigung zu beobachtende Verfahren zu regeln, sowie die zu erhebenden Gebühren und das bei den Beglaubigungen anzuwendende Stempelzeichen festzusetzen.

§ 11. Die nach Maassgabe dieses Gesetzes beglaubigten Messgeräthe können im ganzen Umfange des Reichs im Verkehr angewendet werden.

§ 12. Wer bei der gewerbsmässigen Abgabe elektrischer Arbeit den Bestimmungen im § 6 oder den auf Grund derselben ergehenden Verordnungen zuwiderhandelt, wird mit Geldstrafe bis zu 100 ℳ oder mit Haft bis zu vier Wochen bestraft. Neben der Strafe kann auf Einziehung der vorschriftswidrigen oder unrichtigen Messwerkzeuge erkannt werden.

§ 13. Dies Gesetz tritt mit den Bestimmungen in §§ 6 und 12 am 1. Januar 1902, im Uebrigen am Tage seiner Verkündigung in Kraft.

In Deutschland wie in Amerika existiren Kommissionen für die Feststellung der Atomgewichte. Mitglieder der deutschen Kommission sind H. Landolt, W. Ostwald und K. Seubert, Berichterstatter der amerikanischen ist F. W. Richards. Beide haben Atomgewichtstabellen veröffentlicht; folgende Tabelle vereinigt dieselben. Bei den unter I stehenden Zahlen[1] ist mit Ausnahme von Co, Ni, Zn und Bi die letzte Zahl sicher, bei den von Richards[2] gegebenen Zahlen (unter II) sind die letzten Dezimalen auf einige Einheiten (bei den bekannten Elementen nur auf 1—2, bei den anderen bis 6) unsicher. Erfreulich ist es, dass jetzt wohl vollständige internationale Einigkeit für das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16,000 als Grundlage erzielt ist.

		I	II
Aluminium	Al	27,1	27,
Antimon.	Sb	120	120,0
Argon (?)	A	40	39,9
Arsen	As	75	75,0
Baryum	Ba	137,4	137,43
Beryllium	Be	9,1	9,1
Blei	Pb	206,9	206,92
Bor	B	11	10,95
Brom.	Br	79,96	79,955
Cadmium	Cd	112	112,3
Caesium	Cs	133	132,9

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**. 2761.

2) Am. chem. Journ. **20**. 543.

		I	II
Calcium	Ca	40	40,0
Cerium	Ce	140	140,0
Chlor	Cl	35,45	35,455
Chrom	Cr	52,1	52,14
Eisen	Fe	56,0	56,0
Erbyum (?) . . .	Er	166	166,0
Fluor	F	19	19,05
Gadolinium (?) . .	Gd	—	156,0
Gallium	Ga	70	70,0
Germanium	Ge	72	72,5
Gold	Au	197,2	197,3
Helium (?)	He	4	4,0
Indium	In	114	114,0
Iridium	Ir	193,0	193,0
Jod	J	126,85	126,85
Kalium	K	39,15	39,14
Kobalt	Co	59	59,00
Kohlenstoff	C	12,00	12,001
Kupfer	Cu	63,6	63,60
Lanthan	La	138	138,5
Lithium	Li	7,03	7,03
Magnesium	Mg	24,36	24,36
Mangan	Mn	55,0	55,02
Molybdän	Mo	96,0	96,0
Natrium	Na	23,05	23,050
Neodym (?) . . .	Nd	144	143,6
Nickel	Ni	58,7	58,70
Niobium	Nb	94	94,0
Osmium	Os	191	190,8
Palladium	Pd	106	106,5
Phosphor	P	31,0	31,0
Platin	Pt	194,8	195,2
Praseodym (?) . .	Pr	140	140,5
Quecksilber . . .	Hg	200,3	200,0
Rhodium	Rh	103,0	103,0
Rubidium	Rb	85,4	85,44
Ruthenium	Ru	101,7	101,7
Samarium (?) . . .	Sa	150	150,0
Sauerstoff	O	**16,00**	**16,000**
Scandium	Sc	44,1	44,0
Schwefel	S	32,06	32,065
Selen	Se	79,1	79,0
Silber	Ag	107,93	107,93
Silicium	Si	28,4	28,4
Stickstoff	N	14,04	14,045
Strontium	Sr	87,6	87,68
Tantal	Ta	183	183,0
Tellur	Te	127	127,5

		I	II
Terbium (?) . . .	Tb	—	160,0
Thallium	Tl	204,1	204,15
Thorium	Th	232	233,0
Thulium (?) . . .	Tu	—	170,0
Titan	Ti	48,1	48,17
Uran	U	239,5	240,0
Vanadin	V	51,2	51,4
Wasserstoff. . . .	H	1,01	1,0075
Wismut	Bi	208,5	208,0
Wolfram	W	184	184,4
Ytterbium	Yb	173	173,0
Yttrium	Y	89	89,0
Zink	Zn	65,4	65,40
Zinn	Sn	118,5	119,0
Zirconium	Zr	90,6	90,5

In Düsseldorf wurde auf der 70. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte von J. H. van 't Hoff ein glänzender Vortrag: „Ueber die zunehmende Bedeutung der anorganischen Chemie“[1] gehalten; nach einem geschichtlichen Ueberblick schildert Verf., wie besonders durch die Anwendung der Elektricität die anorganische Chemie in letzter Zeit ausserordentlich gefördert worden ist, „neu belebt durch überraschende Entdeckungen, bewährt durch ein präparatives Verfahren von grosser Fruchtbarkeit, vereinfacht in analytischer Hinsicht, zugänglich durch leichte Beschaffung des Ausgangsmateriales“, so dass sie einen ungemein fruchtbaren Boden zur Anwendung und Entwickelung der Fundamentalsätze bietet. Die Uebertragung physikalischer Denkungsweise auf die anorganische Chemie hat gerade in dieser Beziehung die glänzendsten Früchte getragen. So hat sich durch Anwendung der beiden Grundsätze der Wärmelehre der Satz ergeben, dass nicht die Reaktionsgeschwindigkeit oder Reaktionswärme ein Maass der Affinität sein kann, sondern nur die Arbeit, die die Reaktion im Maximum zu leisten vermag; ferner sind die Aenderungen, welche die Umwandlungsarbeit mit Temperatur, Druck und Mengenverhältnissen erleidet, ebenso wie die Umwandlungsarbeit selber und aus ihr das Gleichgewicht bei Reaktionen rechnerisch der Wärmelehre zugänglich. Zum Schluss werden die Anwendungen und Erfolge der osmotischen Theorie besprochen.

Ueber neuere Nutzanwendungen des elektrischen Stromes für chemisch-präparative Zwecke referirte P. Jacob-

1) Ztschr. anorg. Chem. 18. 1—13.

son.[1] Nach einer kurzen geschichtlichen Einleitung wird in sachgemässer Form die präparative Elektrochemie, und zwar sowohl die organische als auch die anorganische, besonders vom technischem Standpunkt aus behandelt. Sehr eingehend, so weit es in einem solchen Vortrag angängig ist, sind die Darstellungen bisher nicht bekannter und mit den Mitteln der reinen Chemie ohne Anwendung der Elektricität schwer zu erhaltender Stoffe (Moissan's Versuche, Ueberschwefelsäure, Ueberkohlensäure u. s. w.), sowie die Elektrolyse der Halogenalkalien besprochen.

Ueber die Verwendung des elektrischen Stromes in der organischen Chemie. W. Loeb.[2] Ein lesenswerther Bekehrungsversuch für alle diejenigen Chemiker, die der Verwendung des elektrischen Stromes für organische Synthesen noch skeptisch gegenüberstehen. Der Artikel bespricht die Vielseitigkeit und den Umfang der elektrisch ausführbaren Reaktionen an der Hand von Beispielen; er betont ferner, dass sich elektrisch leicht Verhältnisse und Versuchsbedingungen schaffen lassen, die mit den gewöhnlichen Mitteln sich überhaupt nicht oder doch nur mit grossen Schwierigkeiten erreichen lassen.

A. Holland[3] (Moderne Theorien der Elektrolyse. I. Theil: Konstitution und Leitfähigkeit der Elektrolyte) bespricht in klarer und übersichtlicher Weise die einschlägigen Arbeiten von Hittorf, Ostwald, Kohlrausch, Arrhenius und van 't Hoff.

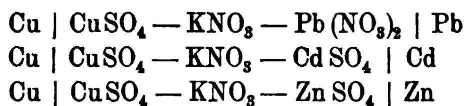
Die Erfolge der organischen Elektrochemie werden zusammenfassend von M. Krüger[4] besprochen. Das ausserordentlich umfangreiche und sehr eingehende Referat behandelt sowohl die durch die elektrische Funken- und dunkle Entladung erreichten Erfolge, als besonders die Elektrolyse. Letzterer Theil, für den übrigens im Dezemberheft der Zeitschrift noch weitere Fortsetzung für das kommende Jahr angekündigt wird, ist am umfangreichsten und verdient die Klarheit der Darstellung, die nicht zum wenigsten der ausserordentlich häufigen Benutzung der Konstitutionsformeln zur Klarstellung der chemischen Vorgänge zu verdanken ist, hervorgehoben zu werden.

Vorlesungsversuche. — F. W. Küster[5] hat die Kollektion von Vorlesungsversuchen, die er im vorigen Jahre veröffentlichte

---

1) Ber. d. deutschen pharm. Ges. **8**. 70.
2) Chem.-Ztg. **22**. 355—357.
3) Rév. gen. d. Sciences **9**. 358—370.
4) Elektrochem. Zeitschr. **5**. 1—6, 31—39 u. s. w.
5) Zeitschr. f. Elektroch. **4**. 503—505.

(vergl. Jahrb. 4. 10), durch einen weiteren Versuch ergänzt, der sehr deutlich den Zusammenhang zwischen analytischen Reaktionen und elektrochemischen Erscheinungen hervortreten lässt. In den drei Ketten



$$Cu \mid CuSO_4 - KNO_3 - Pb(NO_3)_2 \mid Pb$$
$$Cu \mid CuSO_4 - KNO_3 - CdSO_4 \mid Cd$$
$$Cu \mid CuSO_4 - \underset{\leftarrow}{KNO_3} - ZnSO_4 \mid Zn$$

wird Kupfer niedergeschlagen, während das andere Metall in Lösung geht, und zwar ist der durch ein Galvanometer und konstanten Widerstand in der Kette von rechts nach links gehende Strom am grössten bei Zn, am kleinsten bei Pb gemäss der Stellung der drei Metalle in der elektrochemischen Spannungsreihe. Giesst man nun zum Kupferpol bestimmte Reagentien, so wird nur der osmotische Gegendruck der $\overset{++}{Cu}$-Ionen beeinflusst und es ist die Aenderung der elektromotorischen Kräfte, und infolge dessen auch die der Stromstärken nur von den Konzentrationsänderungen der $\overset{++}{Cu}$-Ionen abhängig. Natronlauge fällt das Cu als $Cu(OH)_2$, der Strom wird in den drei Elementen schwächer, da $Cu(OH)_2$ wenig löslich ist und in Folge dessen der osmotische Druck, der die Ausscheidung des Kupfers begünstigt, verkleinert. Weiterer Zusatz von NaOH drängt die Löslichkeit des $Cu(OH)_2$ nach der Gleichung $C_{Cu} \cdot C_{OH}{}^2 = $ Konst., und in Folge dessen die $\overset{++}{Cu}$-Ionenkonzentration nochmals zurück; der Strom geht in dem Bleielement von links nach rechts. Noch weiter wird die $\overset{++}{Cu}$-Ionenkonzentratiou durch Zusatz von Schwefelammonium verkleinert, der Strom kehrt sich auch in dem Kadmiumelement um. Schliesslich fängt Cyankali die Kupfer-Ionen fast vollkommen weg, um komplexe Ionen zu bilden, und dann wird auch im Zinkelement der Strom umgekehrt, d. h. das Kupfer schlägt Zink aus der Zinksulfatlösung nieder.

K. Elbs[1] beschreibt als Vorlesungsversuch die elektrolytische Reduktion von p-Nitrotoluol zu p-Hydrazotoluol. Bei Reduktion von Nitrokörpern zu Azokörpern kann man Stromdichten von 0,1 bis 0,2, bei der Reduktion von Azokörpern zu Hydrazokörpern von 0,02 bis 0,06 Amp./qcm anwenden. In kurzer Zeit scheiden sich die Produkte sehr rasch und krystallinisch nahezu chemisch rein aus.

---

1) Zeitschr. f. Elektroch. 4. 499.

Theorien.

Dissociationstheorie. — Aus dem Jahre 1897 muss nachgeholt werden, dass die Theorie der Lösungen von Arrhenius in England Gegenstand einer lebhaften Auseinandersetzung gewesen ist, die sich an eine Arbeit von J. H. Poynting[1] (osmotischer Druck) anschloss. Poynting deutet den osmotischen Druck folgendermaassen. Die Moleküle des Lösungsmittels dringen durch eine halbdurchlässige Membran ebenso von dem reinen Lösungsmittel zur Lösung hinein wie heraus. Es werden aber mehr hineindringen, da die Beweglichkeit derselben im reinen Lösungsmittel grösser ist als in der Lösung, und zwar so lange, bis der Druck der höher stehenden Lösung in ihr die Beweglichkeit so steigert, dass beide Beweglichkeiten gleich sind. In den Lösungen bildet das Salz lose Verbindungen mit Molekülen des Lösungsmittels, die es fortwährend austauscht, wodurch eine Anziehung des Dampfes aus der sich darüber befindlichen Atmosphäre, d. h. die Dampfdruckerniedrigung resultirt. Sind n Mol Salz in N Mol Lösungsmittel gelöst, und verbindet sich das Salz mit a Mol des Lösungsmittels, so werden letzterem na Mol entzogen, so dass nur $N—an$ Mol mit dem Dampf in Gleichgewicht stehen; d. h. wenn p der Druck des Lösungsmittels, p' der der Lösung ist, so ist

$$\frac{p}{p'} = \frac{N}{N-an},$$

und ist a gleich 1, so ist

$$\frac{p-p'}{p} = \frac{n}{N},$$

das van 't Hoff'sche Gesetz des osmotischen Druckes.

Sp. Pickering[2] (Die Theorie der Ionendissociation) führt zwei Versuche an, die sowohl gegen die Theorie des osmotischen Drucks wie die der elektrolytischen Dissociation sprechen sollen. Stellt man ein mit einer semipermeablen Wand verschlossenes und mit Propylalkohol und Wasser gefülltes Gefäss in Wasser, so dringt Wasser ein, stellt man es in Propylalkohol, so dringt dieser ein (d. h. die Membran lässt beides durch, verdient also wohl nicht mehr die Bezeichnung semipermeabel). Verf. meint, dass sich diese Erscheinung durch Annahme von Hydraten leicht erklären lässt.

---

1) Phil. Mag. 42. 289—300 (1896).
2) Nature 55. 223—224 (1897).

W. C. Dampier Wetham[1] (Die Theorie der Ionendissociation) erklärt dagegen diese Versuche durch Hydratisirung der Ionen, wogegen sich Pickering wendet. An der Debatte betheiligen sich ferner Lord Kelvin (Osmotischer Druck),[2] J. W. Gibbs (Semipermeable Wände und osmotischer Druck),[3] Lord Rayleigh (Die Theorie der Lösungen),[4] und Larmor (Die Theorie des osmotischen Drucks).[5] Kelvin wirft der van 't Hoff'schen Theorie vor, dass sie die Anziehung der Moleküle des Lösungsmittels untereinander und auf die Moleküle des gelösten Körpers nicht berücksichtigt. Rayleigh zeigt, dass man mit einem strengeren Beweis, in dem dies berücksichtigt ist, zu demselben Resultat wie van 't Hoff gelangt. Ebenso hält Gibbs Kelvins Einwände nicht für stichhaltig, da sich die Gasgesetze für die Lösungen ableiten lassen, auch wenn man der gegenseitigen Anziehung Rechnung trägt. Auch nach dem zweiten Hauptsatz lassen sich die Gesetze nach Larmor ableiten, wo man doch die Anziehung der Moleküle nicht zu kennen braucht. Ueberdies geben Berechnungen nach einer von Poynting aufgestellten Formel (l. c.) keine Uebereinstimmung mit den Erfahrungen bei Elektrolyten.

Das Facit dieser Polemik ist, dass, wie weiter nicht merkwürdig erscheint, sich durch die Associationstheorie manche Geschehnisse leicht verstehen lassen, dass dieselbe aber alle elektrolytischen Vorgänge, wie Leitfähigkeit, Stromerzeugung u. s. w. gänzlich unerklärt lässt. Es ist nicht schwer für jeden einzelnen Naturvorgang eine Specialhypothese zu schaffen, aber der wirkliche Werth einer Hypothese liegt darin, dass sie recht vielseitig ist, d. h. dass sie möglichst viele und zugleich scheinbar heterogene Erscheinungen umfasst. Und gerade darin hat die Dissociationstheorie bisher ausserordentlich viel geleistet. Dass sie nicht das Ideal einer Hypothese ist, als welches sie alle auf dem Gebiete der Lösungen liegenden Vorgänge vorhersehen lassen müsste, ohne je auf Widersprüche mit anerkannten Gesetzen und den Erfahrungen zu führen, liegt auf der Hand und wird wohl auch von ihren eifrigsten Verfechtern kaum behauptet werden. Vorläufig ist sie aber die Hypothese, die von allen dem Ideal am nächsten kommt, und so besonders geeignet erscheint, durch weiteren Ausbau und auch wohl durch sachgemässe

1) ib. 606.
2) ib. 272—273.
3) ib. 461—462.
4) ib. 253—254.
5) ib. 545—546.

Abänderungen zu einem wirklich allumfassenden Gesetz der Lösungen zu führen. Es ist doch gelinde gesagt unpraktisch, ein Gebäude, das nicht ganz den vorhandenen Ansprüchen genügt, niederreissen zu wollen, bevor man nicht den Plan für ein passenderes hat (vergl. auch Jahrb. 1897, S. 5—7).

In Russland ist im Jahre 1897 über eine von A. A. Jakowkin 1895 aufgestellte Hydrattheorie polemisirt worden, die sich auf Versuche über die Vertheilung von Brom und Jod zwischen Wasser oder Salzlösungen einerseits und CS_2, $CHBr_3$, CCl_4 andererseits stützt, und in dem Satz gipfelt, dass der Dissociationsgrad des Lösungsmittels gleich ist dem Verhältniss der Dampfspannung der Lösung zu dem des Lösungsmittels. Dagegen wendet sich Tanatar[1] (Zu A. A. Jakowkin's Theorie). Die Hydrattheorie gebe der Analogie zwischen gasförmigem Zustand und dem der Lösung keine plausible Deutung, auch seien die Entwickelungen Jakowkins nicht einwandsfrei. Im weiteren Verlauf der Polemik (A. Jakowkin, Ueber Einwände gegen die chemische Theorie der Lösungen[2] und Ueber die Abhängigkeit des osmotischen Drucks von der Grösse der Affinität des gelösten Körpers zum Lösungsmittel)[3] vertheidigt sich Jakowkin und betont die Nothwendigkeit einer Theorie, die nicht die Identität von Gas- und osmotischer Druck, sondern deren Verschiedenheit prinzipiell voraussetzt. Er habe überhaupt nicht eine neue Hydrattheorie aufgestellt, sondern nur die Associationstheorie von Mendelejeff weiter durchzuführen gesucht. Eine eingehendere Besprechung dieser Arbeiten würde uns zu weit in das Gebiet der physikalischen Chemie führen; sachgemässe Referate finden sich im Centralblatt 1898. I. Seite 491—492 und 876—877, II. S. 251—252.

Die modernen Theorien der Elektrolyse lautet eine referirende Besprechung der neueren Anschauungen über Elektrolyse und Dissociation von M. Merle.[4] Insbesondere werden die Arbeit von Küster (Jahrb. **4**. 5) und diejenige von Nernst (Jahrb. **4**. 5 u. 81) besprochen.

In Deutschland ist die Diskussion über die Dissociationstheorie im Berichtsjahre weniger lebhaft. Zunächst findet sich eine Arbeit: Ueber die an verdünnten Lösungen ausgeführten Gefrierpunktsbestimmungen und ihre Beziehung zu den Theorien

1) Journ. russ. phys. chem. Ges. **29**. 466—482 (1897). Centr.-Bl. 1898. I. 491.
2) Journ. russ. phys. chem. Ges. **30**. 28—44 (1897).
3) ib. **29**. 649—656 (1897).
4) Moniteur scient. (4) **12**. 5—20.

der Lösungen[1] von R. Abegg, die durch Einwände gegen die Arrhenius'sche und die van 't Hoff'sche Theorie der Lösungen veranlasst ist, welche von einigen Forschern, insbesondere von Dieterici auf Grund von Gefrierpunkts- und Dampfspannungsmessungen erhoben sind. Verf. zeigt, dass die herangezogenen Messungen von Jones, Loomis u. A. durchaus nicht einwandsfrei sind, und bespricht die Fehlerquellen, die bei ihren Methoden vorhanden sind. Die Methoden von Raoult und Verf. vermeiden sie dagegen möglichst alle und geben in Folge dessen unter sich und mit den Forderungen der Theorie der Lösungen übereinstimmende Werthe. Dieterici hat z. B. seine Dampfspannungen, die bei $1 - {}^1/_{20}$ normalen Lösungen angestellt sind, zur Extrapolation auf verdünnte Lösungen verwandt, was aber nicht gestattet ist, da er hiermit von einem Verdünnungsgebiet von 1—20 Liter pro Mol auf das sehr viel grössere von $20 - \infty$ Litern extrapolirt. Zudem muss bei Dieterici's Messungen, so gut sie auch untereinander übereinstimmen, eine konstante Fehlerquelle vorhanden sein, da sie allen Gefrierpunktsbestimmungen gegenüber 29 % zu kleine Werthe ergeben, während die grösste Abweichung der verschiedenen Gefrierpunktsmethoden untereinander nur 1 % beträgt. Bei grösseren Konzentrationen scheint der Unterschied kleiner zu werden. Es ist daher unrichtig, aus Dieterici's Messungen Einwände gegen die Theorie der Lösungen ableiten zu wollen. Dieterici's Bedenken gegen die Dissociationstheorie, weil sie das dynamische Phänomen der Ionenleitung mit dem statischen der Dampfspannung in Verbindung bringt, ist wegen falscher Voraussetzung hinfällig: Die Theorie setzt nicht die elektrolytische Leitung selber mit der Dampfspannung in Verbindung, sondern das Verhältniss der Leitfähigkeiten zweier Lösungen, d. h. den Dissociationsgrad, der doch sicher kein dynamisches Phänomen ist.

Isid. Traube giebt eine kurze Zusammenfassung (Ueber osmotischen Druck und elektrolytische Dissociation)[2] seiner im Jahrbuch **4.** 6 referirten Arbeit. Daran schliesst sich eine Erwiderung an Herrn Jahn.[3] Verf. hält an seiner Associationstheorie fest und erklärt sämmtliche von Jahn (Jahrbuch **4.** 7) erhobenen thermodynamischen Einwände für unzutreffend; er führt als Beweis für die Richtigkeit seiner und Poynting's Anschauungen den Umstand an, dass sie mit der von van der Waals aufgestellten

---

1) Wied. Ann. **64**. 486—506.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**. 154—159.

3) ib. S. 160—162.

Beziehung, „dass der Attraktionsradius dem Abstande der Centra der Moleküle beim Stoss gleich zu setzen ist, und dass die Anziehung sich besonders bei der Berührung geltend macht", nicht im Widerspruch stehen. Jahn hat Verf. gebeten, die von ihm angekündigte Entwickelung der Rudolphi'schen Formel auf Grund seiner Associationstheorie doch nicht mehr der wissenschaftlichen Welt vorzuenthalten, worauf Verf. nur mit der Redewendung zu antworten weiss: „Den Beweis für die Formel von Rudolphi-van 't Hoff werde ich dann erbringen, wenn Herr Jahn mir den Beweis für die Anwendbarkeit der (analogen) Formel von Ostwald auf Lösungen starker Elektrolyte erbracht haben wird" (sic!!).

Ein weiterer eifriger Vertheidiger ist der Theorie der Association in G. Platner erstanden. Derselbe hat eine Anzahl Aufsätze veröffentlicht: Ueber Hydrolyse und Katalyse,[1] Ueber hydrolytische und elektrolytische Dissociation,[2] Beiträge zur Theorie und Konstruktion galvanischer Elemente,[3] in denen er theils durch eigene Beobachtungen und durch Betrachtungen solcher anderer Forscher, theils durch mathematische Deduktionen zu Resultaten für die Theorie der Salzlösungen kommt, die sich nach seiner Meinung nur durch weitgehende Hydrolyse aller Salze, Säuren und Basen (!) erklären lassen; die meisten Beweismittel für die allgemeine Hydrolyse sind aber alte Bekannte, die seiner Zeit zum Beweis der Dissociationstheorie von Arrhenius herangezogen wurden und durch sie eine befriedigende Erklärung fanden, wie Gefrierpunktserniedrigungen u. s. w.; andere sind theilweise sehr überraschend, doch möchte Referent eine eingehendere Wiedergabe der Auseinandersetzungen hier vermeiden, da die Auffassungen des Verfassers grossentheils durch die Entwickelung der Elektrochemie in den letzten zehn Jahren bereits vollständig widerlegt sind, zum Theil aber wohl keinem Leser, mag er Gegner oder Anhänger der Arrhenius'schen Dissociationstheorie sein, einleuchten würden. Um aber diesem Jahrbuch jeden Vorwurf der Einseitigkeit oder einer zu kurzen Abfertigung solcher Arbeiten, die die „neueren Theorien" angreifen, zu ersparen, sei einiges aus Platner's Abhandlungen wiedergegeben. S. 25: „Bisher hat man eine hydrolytische Dissociation nur für schwache Basen resp. Säuren angenommen, aber wo soll da die Grenze sein?" Den Begriff

1) Elektrochem. Zeitschr. 4. 218—222.
2) ib. 5. 23—27.
3) ib. 150—153.

„Dissociationsgrad“ kennt also Verf. nicht. S. 152: „Da die Differenzen der Wärmetönung für die Hydroxyde dieselben sind bei zwei Metallen wie in den Salzen, so ist das Gesetz der thermischen Konstanten ein exakter Beweis für die Spaltung der Salze in Hydroxyd und Säure in ihrer wässerigen Lösung. Ersetze ich in einer solchen Lösung ein Metall durch das andere, so wird, einerlei welche Säure zugegeben ist, der Ersatz stets im Hydroxyd stattfinden, wofür die Wärmetönung stets die gleiche sein muss. Das Gesetz der thermischen Konstanten liefert somit geradezu einen mathematischen Beweis (!) für die hydrolytische Dissociation u.s.w.“ Man muss das Gesetz der thermischen Konstanten nicht ins Feld führen, wenn man nicht damit operiren kann. Mit gleichwerthigen Schlussfolgerungen beweist Verf. S. 96, dass die Formel $E = Q - T\frac{dE}{dT}$ nicht richtig ist; kurz die Arbeiten sind ein solches Durcheinander von Schlüssen, die aus nur zum Theil verstandenen Gesetzen und Beobachtungen gezogen sind, dass es, zumal es in der Darstellung an dem rothen Faden fehlt, an dem sich die Gedanken des Verf. aufgebaut haben, unmöglich ist, sie im Ganzen zu widerlegen.

Hallphänomen. — Ausser der Dissociationstheorie ist das Hallphänomen Gegenstand einer Polemik gewesen. Bagard (dieses Jahrb. **3**. S. 28) hat im Jahre 1896 eine Arbeit über das Hallphänomen in Zink- und Kupfersulfat veröffentlicht, die einen experimentellen Nachweis desselben enthält. Die Beobachtung wurde damals im Jahrbuch als eine höchst auffallende bezeichnet, und haben sich denn auch verschiedene Autoren gegen die Richtigkeit derselben ausgesprochen. Des Zusammenhanges wegen sei die Polemik von 1896 ab in kurzen Zügen wiedergegeben. Florio[1] wiederholte die Versuche Bagards und erhielt mit dessen Versuchsanordnung ebenfalls Ausschläge. Er schreibt dieselben aber dem Auswachsen der primären Zinkelektroden und der durch das Schiefwachsen oder Abfallen der Krystalle hervorgerufenen Störung zu. Um diese Störungen zu vermeiden, gab der Verf. der Flüssigkeit die Form eines Parallelopipeds und führte den Strom von zwei Ecken desselben zu, und zwar nicht durch direkt in das Gefäss reichende Elektroden, sondern durch Flüssigkeitsröhren, die am Ende und zwar ausserhalb des magnetischen Feldes die amalgamirten Zink- (resp. Kupfer-) Elektroden enthielten. In den anderen Ecken des Gefässes befanden sich die zum Kapillarelektrometer führenden Elektroden. Untersucht wurden Zinksulfat-

1) Il nuov. Cim. (4) **4**. 106—111 (1896).

lösungen von 1,050, 1,200 und 1,340 spezifischem Gewicht, sowie Kupfersulfat von 1,100 spezifischem Gewicht unter dem Einfluss eines homogenen Magnetfeldes von 5000 g-cm-sec-Einheiten. Das Kapillarelektrometer gab keinen Ausschlag, woraus Verf. schliesst, dass das Hallphänomen in Flüssigkeiten nicht existirt. Dem gegenüber bezweifelt Bagard,[1] dass die Versuchsanordnung Florio's empfindlich genug gewesen sei; auch habe letzterer zu konzentrirte Lösungen verwendet. Er beschreibt[2] eine empfindlichere Anordnung als seine frühere mit 1 cm dicken Flüssigkeitsschichten. In Fig. 1 sei OX die Richtung des Stromes, OY stehe senkrecht dazu und die magnetischen Kraftlinien senkrecht zu beiden, d. h. für die Zeichnung senkrecht zum Papier. Die elektrische Kraft erhält dann die Richtung OH, welche mit OX den Winkel α einschliesst, der das Maass für das Hall'sche Phänomen bildet. α wird durch Messung der Potentialdifferenz an den Enden einer Geraden von bestimmter Länge parallel zu OY bestimmt; die grössten von Bagard gefundenen Werthe waren 12'; Stromstärke 0,05 Amp., Feldstärke 385, 707 und 962 cm-g-sec.

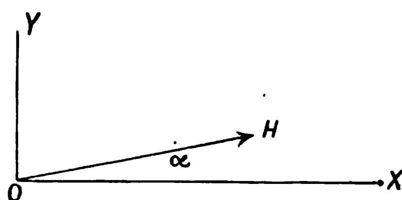


Fig. 1.

Zugleich erschien von C. H. Wind eine Studie über die Theorie der magnetooptischen Erscheinungen im Zusammenhang mit dem Halleffekt,[3] in der er im Anschluss an eine von Lorenz gegebene Ionentheorie den Halleffekt ableitet unter der Voraussetzung, dass Kationen und Anionen verschiedene Geschwindigkeiten haben. Aehnlich findet E. van Everdingen,[4] dass die Konstante des Hallphänomens in Elektrolyten proportional $\frac{U-V}{U+V}$ ist (U und V Geschwindigkeiten der Kationen und Anionen). Später kommt derselbe Verf. auf die Polemik zwischen Florio und Bagard zurück (Der Halleffekt in Elektrolyten).[5] Er stellt eine Gleichung auf

$$\frac{E_1}{E_2} = -nH(U-V),$$

1) Il nuov. Cim. (4) **4**. 383—388 (1896). Comptes rendues **123**. 1270—1273 (1896).
2) Journ. de Phys. (3) **5**. 499—509 (1896).
3) Verhandl. d. Kon. Ak. v. Wet. Amsterd. (1) **5**. 91 (1896).
4) Communic. phys. Lab. Univers. Leiden Nr. 26, 37, 40. Diss. Leiden 1897.
5) Versl van der Afdeel. Natuurk. der Kon. Ak. v. Wetensch. te Amsterdam **28**. 46—53 (1898).

wo E_1 und E_2 die elektromotorischen Kräfte des Hallstromes resp. des Hauptstromes bedeuten, H die magnetische Kraft und n eine Zahl zwischen 1 und 0,5. Da nun aber die Ausrechnung für einen von Bagard untersuchten Fall für $\frac{E_1}{E_2} : H$ den Wert 14×10^{-13} ergiebt, während Bagard 35×10^{-7} beobachtet hat, ist zu schliessen, dass der beobachtete Werth nicht vom Hallphänomen, sondern zum grössten Theile von anderen Störungen herrührt.

Schliesslich tritt Bagard in einer Notiz: „Ueber die Realität des Hall'schen Phänomens in Flüssigkeiten"[1] der von Florio und F. Chiavassa an seinen Beobachtungen geübten Kritik entgegen. Letzterer schiebt nämlich (Das Hall'sche Phänomen in Flüssigkeiten)[2] die Potentialunterschiede auf Wirbelströmungen in der Flüssigkeit, die bei Erregung des magnetischen Feldes entstehen müssten, wenn die Flüssigkeit sich nicht ganz in dem homogenen Felde befände; Wirbel, die er auch durch Staub und Färbungen nachgewiesen habe. Bagard macht neue Versuche, die die von Chiavassa angeführten Fehlerquellen vermeiden, und findet nach wie vor das Hallphänomen.

Verschiedenes. — Ueber Beziehungen zwischen Löslichkeit und Bildungswärme von Elektrolyten hat G. Bodländer[3] einige sehr interessante Sätze aufgestellt. Er zeigt, dass man die Löslichkeit eines Salzes ziemlich genau berechnen kann, wenn man ausser den Zersetzungsspannungen der Ionen auch die Zersetzungsspannung des festen Salzes berücksichtigt, und wo letztere nicht bekannt ist, sich durch ihre Berechnung aus der Bildungswärme gemäss der Thomson'schen Regel hilft, was zu einer annähernden Rechnung statthaft ist. — Elektrolysirt man eine gesättigte Lösung eines Elektrolyten in Gegenwart des Bodenkörpers, so bleibt die Lösung unverändert, und nur das feste Salz wird zersetzt. Die Zersetzungsspannung eines Salzes ist nach Nernst

$$E_s = 0{,}058\left(\frac{1}{n_a}\log\frac{P_a}{p_a} + \frac{1}{n_k}\log\frac{P_k}{p_k}\right),$$

wo P_a und P_k die Lösungstensionen, p_a und p_k die Konzentrationen und n_a und n_k die Wertigkeiten von Anion und Kation sind.

$E_a = \frac{0{,}058}{n_a}\log P_a$ und $E_k = \frac{0{,}058}{n_k}\log P_k$ sind die Spannungen, die zur Abscheidung der Ionen aus normaler Lösung nöthig sind,

1) Il nuov. Cim. (4) 7. 187—195 (1898).

2) ib. (4) 6. 296—299 (1897).

3) Zeitschr. phys. Chem. 27. 55—74.

wenn p $(=p_a=p_k)$ in Aequivalenten ausgedrückt wird. Wir haben also

$$E_s = E_a + E_k - 0{,}058 \frac{n_a + n_k}{n_a \cdot n_k} \log p,$$

so dass, wenn der Elektrolyt 1×1 werthig ist, die Gleichung lautet:

$$E_s = E_a + E_k - 0{,}116 \log p,$$

wenn er 1×2 werthig ist,

$$E_s = E_a + E_k - 0{,}087 \log p$$

und 2×2 werthig

$$E_s = E_a + E_k - 0{,}058 \log p.$$

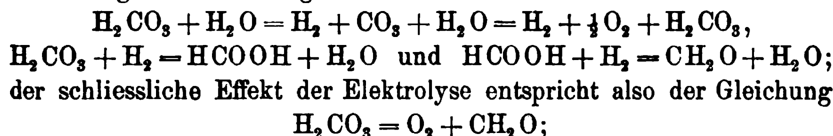
Man kann also aus den Konzentrationen in der gesättigten Lösung und E_a und E_k die freie Energie berechnen, die bei der Salzbildung entbunden wird, und wenn das Salz schwer löslich und stark dissociirt ist, drückt p angenähert die Löslichkeit in Aequivalenten aus. — Die Ausrechnung zeigte, dass, wenn man E_s nach der Thomson'schen Regel ermittelte, die Löslichkeiten sich von derselben Grössenordnung ergaben, wie sie beobachtet sind; die Unterschiede rühren theils von Beobachtungsunsicherheiten her, theils aber von der nur angenäherten Gültigkeit der Thomson'schen Regel. — Sind die Ionenlöslichkeiten und die Bildungswärmen bekannt, so kann man aus der Differenz zwischen der aus Bildungswärme und der aus Löslichkeit berechneten Zersetzungsspannung des festen Salzes nach der Helmholtz'schen Formel den Temperaturkoeffizienten der Zersetzungsspannung berechnen. — Verfasser stellt für die Löslichkeiten wenig löslicher Salze zwei empirische, angenähert gültige Sätze auf, die in folgendem vereinigt sind. Bei verschiedenen Salzen desselben Metalls, resp. derselben Säure, ist die Löslichkeit um so grösser, je grösser die Tendenz des Säurerestes, resp. des Metalls, ist, aus dem elektrisch neutralen in den Ionenzustand überzugehen. Z. B. nimmt bei den wenig löslichen Haloïdsalzen die Löslichkeit immer in der Reihe Jod, Brom, Chlor, Fluor zu; die Sulfide sind um so schwerer löslich, je edler das Metall ist. — Es folgen theoretische Erörterungen über den Zusammenhang dieser Regel mit dem Gange der Bildungswärmen.

Ueber die Ursache der Geschmacksempfindung, die der galvanische Strom auf der Zunge bewirkt, sind die Angaben in der Litteratur sehr verschieden, wie es bei dem individuellen Charakter dieser Erscheinung nicht anders zu erwarten war. R. v. Zeynek bemerkt in einer Notiz: Ueber den elektrischen Geschmack,[1]

1) Centralbl. f. Physiologie, Heft 11 vom 10. Dezember 1898.

dass neben der Individualität besonders die angewandten Spannungen auch von grossem Einfluss auf die Geschmacksempfindung sein müssen gemäss der verschiedenen Zersetzungsspannungen der im Speichel aufgelösten Salze. Um dies zu bestätigen, benutzt er eine variable Spannung und misst den Strom, der durch die Zunge fliesst, wenn ein mit Sauerstoff beladenes, platinirtes Platinblech unter dieselbe gelegt und eine Platinspitze auf die geschmacksempfindlichen Stellen derselben gehalten wird; er beobachtet, ob an den Stellen der Kurve Spannung-Stromstärke, wo durch einen Knick die beginnende Abscheidung eines Ions markirt wird, auch die Geschmacksempfindung eine andere wird. Es konnte so thatsächlich festgestellt werden, dass, wenn die Spitze Kathode ist, z. B. bei 1,45 Volt (Abscheidung von Kaliumionen) ein herber Geschmack, wenn die Spitze Anode ist, z. B. bei 1,2, ein stark saurer Geschmack (Chlor) auftritt, so dass die Annahme, dass der „elektrische Geschmack" eine Wirkung der Elektrolyse ist, völlig berechtigt erscheint.

Um den Zusammenhang zwischen der gewöhnlichen elektrolytischen und der photolytischen Reduction der Kohlensäure nachzuweisen, hat A. Bach[1] einige Reduktionsversuche mit CO_2 angestellt, und zwar zunächst zur Widerlegung der von Lieben („Ueber Reduction der Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur"[2]) auf Grund seiner Beobachtungen aufgestellten Behauptung, dass die Kohlensäure durch nascirenden Wasserstoff nur bis zur Ameisensäure zu reduziren sei. Dem widerstreitet die Erfahrung, dass alle Karboxylsäuren zwei Reduktionsprodukte geben, und demgemäss die Kohlensäure $CO(OH)_2$ durch Ersatz einer OH-Gruppe durch H Ameisensäure, durch Ersatz beider Formaldehyd geben muss; durch Palladiumwasserstoff wurde die Umwandlung bis zu Formaldehyd nachgewiesen. Die Vorgänge bei der Elektrolyse können durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:



$$H_2CO_3 + H_2O = H_2 + CO_3 + H_2O = H_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2CO_3,$$

$$H_2CO_3 + H_2 = HCOOH + H_2O \text{ und } HCOOH + H_2 = CH_2O + H_2O;$$

der schliessliche Effekt der Elektrolyse entspricht also der Gleichung

$$H_2CO_3 = O_2 + CH_2O;$$

ebenso wird durch Einwirkung von Sonnenstrahlen Kohlensäure zu Aldehyd reduzirt. Wahrscheinlich ist die Verarbeitung der in der Atmosphäre enthaltenen Kohlensäure durch Pflanzen unter dem Einfluss der Sonne auf denselben Vorgang zurückzuführen.

1) Comptes rend. **126.** 479—481 und Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30.** 297—302.

2) Monatsh. d. Chem. **95.** 211—248 (1895).

Für Berthelot's Auffassung des „principe du travail maximum" sucht D. Tommasi noch eine Lanze zu brechen (Bemerkung über das thermische Gleichgewicht bei der Elektrolyse)[1] und bespricht zu dem Zweck die Wirkung elektrolytisch entwickelten Knallgases auf verschiedene Verbindungen, um zu zeigen, dass die betreffende Verbindung oxydirt oder reduzirt wird, je nachdem bei der Oxydation mehr Wärme entwickelt wird oder bei der Reduktion. Leider stimmt aber die Sache nicht überall, und hilft sich Verfasser in diesen Fällen durch die Hülfshypothese, dass hier diejenige Reaktion stattfindet, die zu ihrer Einleitung die geringste Wärmemenge erfordert. Die von ihm in dieser Richtung besprochenen Versuche sind folgende. Zwei nahe gegenüberstehende Platinelektroden dienen zur stürmischen Knallgasentwickelung in der angesäuerten Lösung der zu untersuchenden Verbindungen. Er erhält nach längerer Elektrolyse aus

Salpetersäure . . .	Ammonniak und Nitrit,
Kaliumnitrat . . .	„ „ „
Natriumnitrat . . .	„ „ „
Kaliumnitrit . . .	Ammoniak,
Kaliumchlorat . . .	Perchlorat,
Arsensäure	keine Aenderung,
Arsensaurem Kalium	„ „
Arseniger Säure . .	Arsensäure,
Arsenigsaurem Kalium	Arsensaures Kalium,
Ferrosulfat	theilweise Oxydation,
Ferrisulfat	theilweise Reduktion.

In einem Element



Zn | Säure | Diaphragma | H_2O_2 mit $CuSO_4$ | Pt

wird nicht das H_2O_2 zerstört, sondern Kupfer niedergeschlagen. Hier wird also durch das in Lösung gehende Zink die exothermische Verbindung $CuSO_4$ zerstört, die endothermische H_2O_2 jedoch verschont, ein eklatanter Beweis, dass das Gesetz der maximalen Arbeit in oben erwähntem Sinne ausnahmslose Gültigkeit nicht beanspruchen kann. Bei der Elektrolyse von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasserstoffsuperoxyd wird an der Kathode nicht das H_2O_2 zerstört, sondern Wasserstoff entweicht.

Aus seiner im Jahrbuch 4. S. 121 ff. besprochenen Theorie über Elektricitätsleitung in Legirungen und deren Benutzung zur Auf-

1) Journ. phys. Chemistry. 2. 229—232.

findung von Metallverbindungen leitet C. Liebenow[1] Folgerungen über die Konstitution des Quecksilbers ab. Der grosse Unterschied zwischen der Leitfähigkeit des flüssigen und derjenigen des festen Quecksilbers könnte wohl in der Verschiedenheit der Atomgruppirung beruhen. Nun hat aber ersteres einen ausserordentlich kleinen Temperaturkoefficienten, 0,001, der sonst nur bei Legirungen zu finden ist, während das feste Quecksilber einen solchen von 0,004 hat, wie sämmtliche reinen Metalle. Es ist also nicht unwahrscheinlich, dass das Quecksilber in flüssigem Zustande eine Legirung von einatomigem (gasförmigem) und mehratomigem (festem) Metall ist. Als Stütze für diese Schlussfolgerung kann u. A. folgende Ueberlegung dienen. Die Widerstandskurven von Legierungen aus zwei Metallen (Widerstand als Funktion der Zusammensetzung) verlaufen alle in ähnlicher Weise, wie die für Gold-Silberlegirung auf S. 122 des Jahrbuchs 4. Fig. 30 gezeichnete. Aehnlich würde also auch die Kurve der Legirung aus ein- und zweiatomigem Quecksilber verlaufen, wenn man das Mengenverhältniss beliebig variiren könnte. Könnte man zu mehratomigem Quecksilber nach und nach einatomiges zusetzen, so würde der Widerstand erst steigen bis zu einem Maximum, um dann wieder zu fallen. Denselben Effekt wie das einatomige Hg muss der Zusatz eines andern Metalles hervorbringen, das dem Quecksilber ähnlich, d. h. gasförmig einatomig, flüssig aber mehratomig ist, z. B. Gold. Setzt man Spuren von Gold zu dem Quecksilber, so vertheilt es sich im ganzen Raum und verhält sich wie gasförmiges Gold, setzt man mehr hinzu, so gleicht es der Lösung des flüssigen Goldes. Machen wir nun die Voraussetzung, dass im flüssigen Quecksilber das einatomige Metall im Ueberschuss vorhanden ist, wir uns also auf dem absteigenden Ast befinden, so müsste der Zusatz einer so kleinen Menge Gold, dass dieses in der Lösung noch einatomig bleibt, den Widerstand verringern, d. h. es müsste diese Legirung aus zwei Metallen (Gold, Quecksilber) besser leiten als das reine Quecksilber. Setzen wir dagegen mehr Gold hinzu, so dass es sich zu grösseren Molekülen konglomerirt, so müsste der Widerstand sich vergrössern. Das ist nun in der That von Siemens und Mathiesen beobachtet worden. Im Gegensatz zu allen anderen Metallen wird die Leitfähigkeit des Quecksilbers durch Spuren anderer Metalle vergrössert; grössere Mengen verkleinern sie. Es erscheint somit obige Hypothese Liebenow's über die Konstitution des Quecksilbers recht plausibel.

1) Ztschr. f. Elektrochemie. 4. 415—420.

Methoden und Apparate.

Zur Darstellung von Metallen, die schwer reduzierbar sind, dürfte sich ein von Goldschmidt[1] angegebenes „Verfahren zur Erzeugung hoher Temperaturen und zur Darstellung von schwer schmelzbaren kohlefreien Metallen" besonders wegen der Reinheit des erhaltenen Materials für wissenschaftliche Zwecke besonders eignen. Wegen der ausserordentlich grossen Wärmemenge, die bei der Oxydation von Aluminium frei wird, ist es möglich, durch freiwillige Verbrennung dieses Metalles bei Gegenwart von Oxyden anderer Metalle letztere als Regulus zu gewinnen und zwar auch die am wenigsten edlen Metalle wie Cer, Baryum u. s. w. Es ist besonders günstig, dass sich die grosse Arbeitsmenge durch geeignete Vorrichtung auf einen sehr kleinen Raum zusammendrängen lässt. Ueber die Einzelheiten dieses Verfahrens siehe im technischen Theil dieses Jahrbuchs.

Eine Neuberechnung von Griffiths' mechanischem Wärmeäquivalent auf Grund von Kahle's Bestimmung der elektromotorischen Kraft des Clark-Elementes und des elektrochemischen Aequivalentes des Silbers hat F. A. Wolff[2] angestellt; er findet nach

	alt	korrigirt
Rowland	—	4183×10^4 mgs.
Griffiths	4193,2	4185,6 „
Schuster und Gamon	4191	4185,9 „

Die Alkalimetrie zur Messung der Entladungsströme von Kondensatoren verwendet P. Cardani,[3] indem er in den Entladungsstromkreis eine Zelle Ag | NaCl | Pt, (Ag als Anode) einschaltet und die an der Kathode entstandene Natronlauge durch Titriren misst. Das Verfahren soll einen hohen Grad von Genauigkeit besitzen.

Zur Messung der Leitfähigkeit von Elektrolyten schaltet derselbe Verf.[4] eine Röhre mit dem zu untersuchenden Elektrolyten in den Entladungskreis einer Batterie ein, zugleich mit einem konstanten Funkenintervall und einem dünnen Platindraht. Letzterer wird in ein Petroleumthermometer eingeschlossen (oder auch direkt die Funkenstrecke in ein Luftthermometer, so dass der Platindraht

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 4. 494—99.
2) Hopkins Univers. Circul. 17. 54—55.
3) Il nuov. Cim (4) 7. 105—111.
4) ib. 23—45 und Elettricista 7. 49—53; Beiblätter 22. 696.

ganz fortfallen kann). Die Differenz der Verschiebungen der Thermometer mit (N) und ohne (N_0) eingeschaltete Elektrolyten ist

$$N_0 - N = \frac{N}{a} \cdot k \frac{L}{Q},$$

wo a eine von den Dimensionen des Apparates abhängige Konstante L und Q Länge und Querschnitt des Elektrolyten, k den spezifischen Widerstand desselben bedeuten. Die Energie der Funkenentladung bleibt aber mit und ohne Elektrolyten dieselbe, also ist $N_0 - N$ die im Elektrolyten entwickelte Wärme.

Ueber die Behandlung des Silbervoltameters sind in der physikalisch-technischen Reichsanstalt mit der bekannten peinlichen Sorgfalt von K. Kahle Versuche angestellt worden,[1] um die Fehlerquellen, die bei den Arbeiten an freier Luft eintreten können, qualitativ und quantitativ zu studieren. Der Strom, der durch die Silbervoltameter ging, wurde konstant gehalten; zu dem Zwecke lag an einem Manganinwiderstand ein Clark-Element mit einem empfindlichen Galvanometer, dessen Ausschlag durch feine Regulirwiderstände im Hauptstromkreis auf Null gehalten wurde. Die zu den Messungen benutzten H-förmigen Clark-Elemente waren früher mit dem Helmholtz'schen absoluten Elektrodynamometer geaicht worden; ihre Temperatur wurde auf 0° gehalten. Die Zeit, während welcher der Strom durch die Voltameter ging, wurde mit einem Kittel'schen Chronometer unter Berücksichtigung seiner Korrektionen gemessen. Mit den Voltametern war ein annähernd gleicher Widerstand durch eine Wippe verbunden, der statt derselben eingeschaltet werden konnte. Der Strom wurde unter Benutzung des Widerstandes auf die gewünschte Höhe einreguliert und dann statt seines die Voltameter eingeschaltet. Die Voltameter bestanden aus Platinbechern oder -Schalen als Kathoden, als Anoden dienten bei ersteren cylindrische Stäbe von besonders gereinigtem Silber, bei letzteren Silberplatten. Gegen das Abfallen von Theilchen der Anoden waren entweder kleine Glasschalen darunter montiert oder das Metall war in Fliesspapier eingewickelt. Der Elektrolyt bestand aus 20procentiger Silbernitratlösung.

Es zeigte sich, dass man bei dem Auswaschen mit heissem Wasser nach der Wägung vorsichtig sein muss; besonders angestellte Versuche ergaben eine merkliche Löslichkeit des Silbers in heissem Wasser, und zwar löste sich beim Digeriren mit Wasser von 80° etwa 0,1—0,2 mg Silber in der Stunde. Deshalb wurde bei den eigentlichen Versuchen das Auswaschen immer in gleicher Weise

---

1) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 18. 229—240 u. 267—276.

vorgenommen, dreimal mit kaltem Wasser jedesmal 10 Minuten, sodann eine Stunde lang mit 80° warmem Wasser; eine entsprechende Korrektion wurde natürlich angebracht. Die 115 Versuche mit je zwei hintereinandergeschalteten Voltametern werden folgendermaassen diskutirt: 1. Genauigkeit der Versuche. Zwischen zwei becherförmigen Voltametern (Tiegel), die hintereinandergeschaltet sind, lässt sich bei gleicher Behandlung eine Uebereinstimmung von $^1/_{10000}$ erreichen, nicht so gut zwischen Tiegel und Schale. 2. Einfluss des Auswaschens. Bei warmer Auswaschung ergab sich ein im Mittel 0,28 mg kleinerer Niederschlag als bei kalter Auswaschung. (Der Gesammtniederschlag war bei allen Versuchen ca. 1 g.) Da die Löslichkeitskorrektion nur im Mittel 0,15 beträgt, so ist anzunehmen, dass die kalte Auswaschung für die völlige Entfernung des Silbernitrates nicht genügt. 3. Niederschläge auf Silber und auf Platin. Es ergab sich, dass auf Platin immer der Niederschlag geringer ist als auf Silber. Mit frischer Lösung war er 0,19 mg leichter, mit öfter gebrauchter Lösung 0,33 mg und mit einer sauren Lösung (1,4 mg HNO_3 auf 1 g $AgNO_3$) sogar 0,91 mg. Verf. meint, dass die verschiedene Oberflächenbeschaffenheit, beim reinen Platin glatt, beim versilberten Platin aber rauh, die Unterschiede veranlasst. Ref. ist der Meinung, dass die Absorptionsfähigkeit des Platins für Sauerstoff hier eine bedeutende Rolle spielt. In normalen Lösungen ist die Wasserstoff-Sauerstoffkette 1,08 Volt, die Silber-Wasserstoffkette 0,78, folglich die Silber-Sauerstoffkette 0,3 Volt. Es wird sich also aus normaler Lösung Silber an einer Sauerstoffelektrode um 0,3 Volt schwerer ausscheiden als Wasserstoff. Ist die Silberlösung an Ag-Ionen 0,6 normal (gleich einer 20prozentigen Höllensteinlösung, wie sie vom Verf. verwandt wurde), so wird dieselbe, wie eine einfache Rechnung ergiebt, das Silber mit derselben Spannung ausscheiden, wie eine von H-Ionen $10^{-5,4}$ normale Lösung den Wasserstoff. Nun ist eine elektrolisirte Lösung sicherlich saurer als $10^{-5,4}$ normal, es wird also allemal bei Verwendung von einem luftgesättigten Platintiegel zunächst Wasserstoff herausgehen, bis der gelöste Sauerstoff verbraucht ist, d. h. der Niederschlag wird zu gering ausfallen. Die Korrektion, dass die Platinelektrode mit Sauerstoff von nur $^1/_5$ Atmosphäre gesättigt ist, ist wegen ihrer Kleinheit vernachlässigt. In dem Maasse, wie sich der Platintiegel, der ja jedesmal wieder der Luft ausgesetzt wird, und sich wieder mit Sauerstoff sättigen kann, von Versuch zu Versuch mehr mit Silber bedeckt, wird diese Erscheinung schwächer werden, bis bei völlig versilbertem Tiegel nur noch Silber ausgeschieden wird. Die Erscheinung wird zudem abhängig von dem

Säuretiter sein, wie auch aus den Versuchen des Verf. hervorgeht. Bei schon häufig gebrauchten Lösungen wird sich dem Einfluss des Säuretiters derjenige von Reduktionsprodukten superponieren, doch ist darüber, nach welcher Richtung dieser Einfluss sich bethätigen wird, nichts zu sagen, bevor nicht die Natur der Reduktionsprodukte festgestellt ist. Eine einfache Prüfung dieser Erklärung würde ein Versuch mit einem platinirten Platintiegel ergeben, der bekanntlich sehr viel mehr Sauerstoff aufnimmt als blankes Platin, und demgemäss die Erscheinung in viel höherem Maasse hervortreten lassen müsste. 4. Häufig elektrolysierte und saure Lösungen. Abgesehen von dem Einfluss des Platins auf den Niederschlag zeigte sich, dass die Lösungen von Silbernitrat immer grössere Niederschläge liefern, je häufiger sie elektrolysiert wurden, was sich schon durch Farbenveränderung, z. B. Auftreten dunkler Streifen, zu erkennen gab. Ein saurer, viel gebrauchter Elektrolyt ergab sogar mehr als ein frischer neutraler. Es zeigte sich ferner, dass offenbar die Vorgänge an der Anode eine Rolle spielten (vielleicht das dort ausgeschiedene Silbersuperoxyd, das sich leicht in der Lösung suspendiert), da die Streifung am meisten unterhalb der Anode auftritt, wohin die anodischen Zersetzungsprodukte mit der dort entstandenen konzentrirteren Lösung vorzugsweise fliessen. Durch längeres Auswaschen mit heissem Wasser verschwinden die farbigen Niederschläge und mit ihnen das zu hohe Gewicht. Auch verlieren die Flüssigkeiten die Fähigkeit, solche zu bilden, durch Digeriren mit fein vertheiltem Silber. Die Verhältnisse, die hier vorliegen, sind im Allgemeinen sehr verwickelt und scheint dem Verf. eine zuverlässige Erklärung unmöglich, bevor die Natur der Zersetzungsprodukte des Silbernitrats an Anode und Kathode getrennt eingehend studiert ist; vielleicht gehen die an der Anode ausgeschiedenen Silbersuperoxyde, die nach den neueren Untersuchungen nicht aus Ag_2O_2 bestehen, in Lösung und bilden komplexe Anionen. (Es wäre doch auch wohl denkbar, dass mechanische Beimischungen, z. B. von Silbernitrit, das in kaltem Wasser schwer löslich ist und in länger gebrauchten Lösungen doch wahrscheinlich vorhanden ist, mitwirkten.) Zum Schluss giebt Verf. Messungen von Normalelementen, über die bei Besprechung des Normalelements weiter unten berichtet werden soll.

Untersuchungen über die Natur semipermeabler Membrane führten J. Migers[1] zu der Ueberzeugung, dass die von Ostwald gegebene Erklärung derselben als metallisch leitende

1) Recueil trav. chim. Pays Bas et Belg. **17**. 177—181.

Ionensiebe nicht richtig ist. Er brachte eine mit einer Kupfereisencyanürmembran geschlossene und eine Platinkathode nebst 0,3155 g Kupfer als Kupfersulfat enthaltende Glasröhre in eine Kupfersulfatzelle, sandte einen Strom hindurch und fand, dass 0,42 g Kupfer auf der Platinelektrode abgeschieden waren, so dass also 0,1045 g Cu als Ionen durch die Membran gewandert sein müssen. Eine Kupfereisencyanür- und eine Zinksulfidmembran gaben in Kaliumnitrat ein galvanisches Element. Weil nun bei ersterem Versuche sich kein Kupfer an der Membran abgeschieden hatte, die Ionen also auch nicht dort entladen waren, schliesst Verf., dass die Membran nicht metallisch leiten kann, aber auch nicht elektrolytisch, da ihre eigenen Ionen sich nicht an dem Transport der Elektricität betheiligt hatten. „Auch wenn sie Leiter genannt werden müssen, so leiten die Membrane doch in einer anderen Weise wie die Metalle und die Elektrolyte“. Aber wie?

Ueber die Erzeugung leuchtender Flammen zu spektroskopischen Zwecken mit Hülfe der Elektrolyse berichtete Beckmann in der Chemischen Gesellschaft zu Leipzig (2. Dezember 1898). Trotz aller bisherigen Vorschläge mangelt es noch immer an einer Einrichtung, um bei spektroskopischen Arbeiten eine kontinuirliche und gleichmässige Verdampfung der zu untersuchenden Substanz und damit Flammen von gleichbleibender Leuchtkraft zu erhalten. Beckmann erreicht dies auf einfachem Wege dadurch, dass er die Brenneröffnung mit einem kleinen Porzellangefässe umgiebt, welches eine Lösung eines Sauerstoffsalzes des zu verdampfenden Metalles und zwei darin eintauchende und mit den Polen einer geeigneten Elektricitätsquelle in Verbindung stehende Elektroden enthält. Schliesst man nun den Strom, so spritzen die sich entwickelnden Gasbläschen beständig kleine Theilchen der Lösung in die darüber befindliche Flamme und ertheilen derselben eine gleichmässige Färbung, welche so lange andauert als die Elektrolyse im Gange gehalten wird. Um eine zu hohe Erhitzung der Salzlösung zu vermeiden, wird die Zelle zweckmässig kühl gehalten, etwa mittels eines Wasserkühlmantels.

Ein thermisches Quecksilberampèremeter beschreibt Ch. Camichel.[1] Benutzt wird die Erwärmung des Quecksilbers durch den Strom, die dem Quadrat desselben proportional ist. Trockenes Quecksilber wird in eine U-Röhre gebracht, die an einer Stelle etwas

---

1) L'éclair. électr. **12**. 385—392 (1897). Compt. rend. **126**. 240—242, **128**. 1028—1030.

ausgezogen ist, so dass dort die Wandstärke möglichst klein ist. Um den verengten Theil herum ist die Kugel eines Quecksilberthermometers angeschmolzen. Die in diesem Theil erzeugte Joule'sche Wärme theilt sich also unmittelbar dem Quecksilberthermometer mit und kann so gemessen werden. Vernachlässigt man die Abkühlung nach aussen und die Leitfähigkeitserniedrigung des Hg durch die Stromwärme so ist

$$t = k i^2,$$

wenn t die Temperaturerhöhung, i der Strom und k eine vorher zu ermittelnde Konstante des Apparates ist. Man lässt den Strom genau eine Minute hindurchgehen und liest dann die Temperatur ab. Die vom Verf. mitgetheilten Belegzahlen zeigen, dass das Instrument recht brauchbar ist. Man kann mit demselben 1—2 Amp. auf $^1/_{200}$ Amp. genau messen, durch Nebenschaltung im Ganzen von 0 bis 1000 Amp.; k ist sehr konstant. Das Instrument selbst hat einen Widerstand von ca. 1 Ohm, und zum Ausgleich der Leitfähigkeitserniedrigung ist ihm ein Widerstand von 9 Ohm vorgeschaltet; bei Erwärmung bis zu 50° wird der Widerstand nur um 0,036 Ohm erhöht, so dass diese Widerstandszunahme vernachlässigt werden kann. Die Ausstrahlung ist ebenfalls zu vernachlässigen. Mit Hülfe der Kompensationsmethode kann man das Quecksilberampèremeter sehr gut als Etalon der elektromotorischen Kraft benutzen und damit leicht Voltmeter (1—16 Volt) aichen.

Eine neue Form des Kapillarelektrometers nennt G. Vannin[1] einen Apparat, der aus einem mit Ebonitdeckel verschlossenen rechteckigen Glasgefäss besteht, dessen Boden mit Quecksilber bedeckt, das mit 30-prozentiger Schwefelsäure gefüllt ist, und in welches durch den Deckel ein ebenfalls mit Quecksilber gefüllter zur Kapillare ausgezogener Trichter ragt. Die Verschiebung des Quecksilbers in der Kapillare durch Ansetzen einer elektromotorischen Kraft kann bequem durch Projektion gezeigt werden; zur Messung der Wechselströme beobachtet man mit Hülfe eines rotirenden Spiegels oder einer stroboskopischen Scheibe von bekannter Umdrehungszeit.

E. Wilson[2] stellte Versuche mit dem Kelvin-Quadrantenelektrometer als Wattmesser an, um die Genauigkeit der Angaben in ihrer Abhängigkeit von Frequenz des Wechselstromes,

1) Il nuov. Cim. (4) 7. 393—395.
2) Roy. Soc. Lond. 11. Jan. Beibl. 22. 486.

Phasendifferenz von Strom und Spannung, Amplitude der Wechselströme und der Gestalt und Form der Spannungs- und Stromkurven zu prüfen. Die Tabellen zeigen, dass das Instrument mit hinreichender Genauigkeit zur Messung elektrischer Energie bei Wechselströmen benutzt werden kann.

Ein fünfflügeliges Quadrantenelektrometer von grosser Empfindlichkeit hat H. Slaga[1] konstruirt. Als Ladungsbatterie dienen 300 Leclanché-Elemente. Die Dämpfung geschieht durch einen Kupfercylinder, der an den Flügeln aufgehängt ist und zwischen zwei Magnetpolen schwingt.

Das elektrostatische Niederspannungsvoltmeter von Ayrton und Mather[2] zeichnet sich durch Einfachheit der Konstruktion aus. Die Nadel ist hier nicht aufgehängt, sondern schwingt zwischen Zapfen und ist durch eine sehr feine Feder aus unmagnetischem Material regulirt.

Unabhängig von der Nähe grosser bewegter Eisenmassen und starker elektrischer Ströme (Bahnen u. s. w.) ist ein von Siemens und Halske[3] gebautes Spiegelgalvanometer mit beweglicher Spule und feststehendem, sehr starkem Magneten.

Für eine neue Thermosäule benutzt Rubens[4] Konstantan und Eisen (53 Millivolt pro Celsiusgrad) statt des schwerer zu bearbeitenden Antimon-Wismut, und zwar in ganz dünnen Drähtchen, um die Wärmekapazität zu verringern und um schnelleres Einstellen zu erreichen. Auch lassen sich die temperaturempfindlichen Stellen näher zusammenrücken und so eine gleichmässigere Temperaturdifferenz erzielen. Verfasser beschreibt eine Ausführung von Keiser und Schmidt nach seinen Angaben, die eine Empfindlichkeit von 0,00106 Volt pro Celsiusgrad erreichen lässt mit dem inneren Widerstand 3,5 Ohm, und es daher ermöglicht, noch sehr empfindliche Galvanometer zu benutzen, so dass Temperaturerhöhungen von weniger als ein Millionstel Grad mit Sicherheit beobachtet werden können. Z. B. gab eine Kerze in 10 m Entfernung noch 54 mm Ausschlag im Galvanometer.

Ueber eine Stöpselanordnung für Brückenzweigwiderstände der Firma Siemens & Halske berichtet O. Schöne.[5]

---

1) Zittingsv. d. Kon. Ac. v. Wet. Amsterdam 98/99. S. 79—88.

2) Elektrot. Zeitschr. **18**. 755.

3) Centralzeitg. f. Opt. u. Mech. **19**. 15.

4) Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterricht **11**. 126—130.

5) Zeitschr. Instrumentenkunde **18**. 133—135.

Bei genaueren Messungen mit der Wheatstone'schen Brücke ist es oft wünschenswerth die Ungleichheiten der gleichen Brückenzweige zu eliminiren. Um dies ohne Benutzung von Kommutatoren u. s. w. einfach und schnell vornehmen zu können, hat die Firma Siemens & Halske ihren Dekadenrheostaten folgende Form gegeben (Fig. 2). Sämmtliche Widerstandsrollen sind mit einer Kupferschiene (schraffirt gezeichnet) verbunden, die im Innern des Kastens liegt und durch eine Hartgummiplatte von den Messingklötzen getrennt ist. Die Klötze lassen sich nun nach Wahl mit der rechten oder linken Messingschiene verbinden. Durch Zuhülfenahme eines dritten Stöpsels, der zwei gleiche Widerstände parallel schaltet, lassen sich ausser den Verzweigungsverhältnissen $1:10^n$ auch diejenigen $1:5^n$ oder $1:20^n$ herstellen. Vollständige Messbrücken mit ähnlicher Anordnung sollen demnächst beschrieben werden.

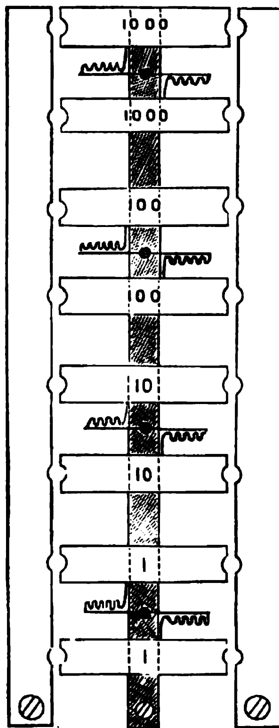


Fig. 2.

Die elektrochemische Fabrik von Ohl & Dieterici bringt einen Porzellancylinderrheostat[1] in den Handel, der wegen seiner vielen Vorzüge für wissenschaftliche Zwecke sehr brauchbar erscheint. Wie umstehende Fig. 3 zeigt, liegt der Widerstandsdraht in einem Schraubengewinde, das in einen hohlen Porzellancylinder eingeschnitten ist. Letzterer liegt zwischen zwei Messingböckchen, die gleichzeitig die über dem Cylinder liegende Schieberstange tragen, auf welcher der mit Hartgummigriff versehene Schieber läuft. Da der Draht nur auf einer äusserst schmalen Fläche aufliegt, ist die Abkühlung desselben eine sehr intensive, so dass sehr grosse Stromstärken zulässig sind, ohne dass der Apparat sich allzu sehr erhitzt. Das Gewicht des ganzen Instrumentes beträgt 3,5 kg.

Hier sei erwähnt, dass von der Firma Ruhstrat in Göttingen Rheostaten ganz ähnlicher Anordnung (Schiefer statt des Porzellans) und von viel kleineren Dimensionen von 1—250 Ohm geliefert werden;

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 5. 226.

bei kleineren Widerständen sind mehrere Drähte parallel geschaltet, so dass sie verhältnissmässig starke Ströme ertragen. Derartige

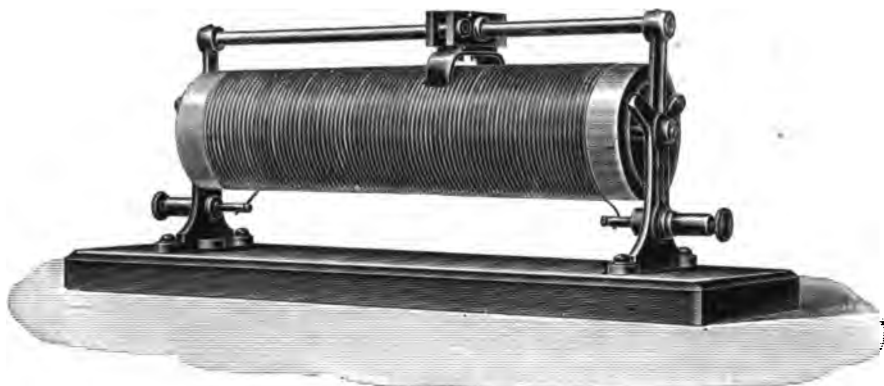


Fig. 3.

Widerstände sind, wie die Erfahrungen im Göttinger Institut für Elektrochemie gezeigt haben, speziell für elektrochemische Zwecke sehr brauchbar.

Leitfähigkeit und Dissociation.

Allgemeines.

Das Jahr 1898 verdient in der Geschichte der Leitfähigkeitsmessungen ganz besonders hervorgehoben zu werden, da die Physikalisch-technische Reichsanstalt das sehr verstreute und theilweise schwer zugängliche Material der bisher gemachten Messungen zusammengetragen und umgerechnet, und das Ergebniss dieser Arbeiten in zwei Veröffentlichungen niedergelegt hat.

Zunächst erschien eine gemeinsame Arbeit von F. Kohlrausch, L. Holborn, H. Disselhorst:[1] Neue Grundlagen für die Werthe der Leitvermögen von Elektrolyten. — Einheit der Leitfähigkeit besitzt ein Körper, dessen Centimeterwürfel den Widerstand 1 Ohm hat. Ein Körper von l cm Länge, q qcm Querschnitt und w Ohm Widerstand hat also das Leitvermögen

1) Wied. Ann. 64. 417—455.

$$\varkappa = \frac{l}{q} \cdot \frac{1}{w}.$$

$\varkappa \cdot 10^9$ ist das Leitvermögen in C. G. S.-Einheiten; einige Beispiele sind: Quecksilber hat bei 0 Grad $\varkappa = 10630$, bestleitende Säurelösungen bei 38—40 Grad etwa 1, Akkumulatorsäure bei 20 Grad etwa 0,7, gesättigte Kupfersulfatlösung 0,05, gesättigte Kochsalzlösung 0,2, gutes destillirtes Wasser 10^{-6}. — Die Genauigkeit der Messungen wird sich bei den meisten Lösungen kaum auf mehr als 1 ‰ erhöhen lassen. — Als Normalflüssigkeiten werden Schwefelsäure und Magnesiumsulfat ($\varkappa = 0{,}7$ bezw. 0,05) vorgeschlagen, in der Konzentration, wo sie ein Maximum des Leitvermögens haben; bequem ist gesättigte Kochsalzlösung ($\varkappa = 0{,}2$), weil leicht herzustellen; auch Chlorkalium, welches leicht rein zu erhalten und abzuwägen ist, empfiehlt sich. — Verf. haben zunächt eine Reihe von Lösungen absolut gemessen mit Hülfe von mittels Quecksilbers auf ihren Durchmesser kalibrirten Normalwiderstandsröhren; der Elektrodenabstand wurde mit einem Normalmaassstabe gemessen und die benutzten Widerstände mit dem internationalen Normalohm verglichen. Die Temperatur wurde durch eine Wasserstofftemperaturskala ermittelt. Eine Tabelle enthält die Messungen von Schwefelsäure maximal, saurem schwefelsaurem Kalium circa 20 %, Kochsalz gesättigt, Kochsalz vom spez. Gewicht = $1{,}199_2$, Chlorkalium normal, Magnesiumsulfat maximal, saurem schwefelsaurem Kalium circa 2 %; die Resultate stehen weiter unten. Für die ferneren Messungen wurden Widerstandsgefässe mit feststehenden Elektroden mit Hülfe obiger Flüssigkeiten geaicht. Die Zuleitungswiderstände wurden in Betracht gezogen. Zunächst wurden die Leitfähigkeiten der Normalflüssigkeiten einer genaueren Untersuchung unterzogen, ihr spezifisches Gewicht (s; der Zahlenindex bezeichnet die Temperatur) gemessen, und der Einfluss unvermeidlicher Unterschiede verschiedener Präparate (Bezugsquelle, geringe Verunreinigungen u. s. w.) ermittelt. Die Schwefelsäure enthielt keine nachweisbaren Spuren von Salzsäure und Salpetersäure; ihre Verunreinigungen betrugen höchstens 0,01 %. Das Maximum ist bei Schwefelsäure:

von Kahlbaum $s_{18} = 1{,}224$, $\varkappa = 0{,}7398$,
von Merk . . „ 1,222, „ 0,7398.

Das Mittel der Dichten ist 1,223, entsprechend 30,0 % oder 367 g/Liter oder 7,5 g-Aequ./Liter. Das spezifische Gewicht darf sich um 5 Einheiten der dritten Decimale ändern, ehe das Leitvermögen um ½ pro mille abweicht. Von käuflicher Schwefelsäure (97 %) würden 378 g oder 206 ccm zu 1 Liter zu verdünnen sein, um Schwefelsäure

von der Leitfähigkeit $\varkappa = 0{,}7398$ zu erhalten. Für Magnesiumsulfat ist die Maximalleitfähigkeit $\varkappa = 0{,}04922$ bei einer Lösung von dem spezifischen Gewicht $s_{18} = 1{,}190$, enthaltend 17,4 % wasserfreies oder 35,6 % krystallisirtes Salz oder 424 g des letzteren in einem Liter, d. h. 3,44 g-Aequ. pro Liter. Einer Abnahme von $\varkappa$ um $^1/_5$ % entsprechen 3 Einheiten der dritten Decimale für das spezifische Gewicht, so dass auch dieses Leitvermögen leicht durch Bestimmung des letzteren hergestellt werden kann. — **Gesättigte Kochsalzlösung**, die frei von den Schwermetallen, Kalium, Calcium, Magnesium und von Schwefelsäure ist, mit höchstens 0,05 % Verunreinigung: $\varkappa = 0{,}21505$. — **Chlorkalium** (Gelbfärbung der Flamme unbedeutend):

$^1/_1$ Normal KCl $\varkappa_{18} = 0{,}09822$, $s_{18} = 1{,}04492$,
$^1/_{10}$ " " " 0,01119,
$^1/_{50}$ " " " 0,002397,
$^1/_{100}$ " " " 0,001225.

Folgende 2 Tabellen geben die für verschiedene Temperaturen gefundenen Leitfähigkeiten der Normalflüssigkeiten von 5 zu 5 Grad. Die auf den Lücken stehenden Differenzen beziehen sich auf 1 Grad Temperaturerhöhung (zweite Tabelle auf S. 37).

t	H_2SO_4 (bei 18 Grad max.)	$MgSO_4$ (bei 18 Grad max.)	NaCl (bei t Grad gesättigt)
0°	0,5184	0,02877	0,1345
	122	102—106	42
5	0,5792	0,03402	0,1555
	123_2	108—114	44_7
10	0,6408	0,03963	0,1779
	124	114—119	45—48
15	0,7028	0,04555	$0{,}2014_8$
	123_4	121—124	48—50
20	0,7645	0,05171	$0{,}2259_6$
	122_4	125—128	50_5
25	0,8257	0,05808	0,2513
	120_6	129—131	52
30	0,8860	0,06459	0,2774
	118_8	132	53_2
35	0,9453	0,07121	0,3041

Im Weiteren werden die bisher veröffentlichten Leitfähigkeiten besprochen, besonders eingehend die für die meisten späteren Messungen grundlegend gewordenen von **Kohlrausch** und **Grotian**, und es werden die Faktoren ausgerechnet, mit denen diese Messungen umzurechnen sind, um von der Siemenseinheit auf die cm-Ohm-Einheit, und vom Quecksilberthermometer auf die Wasserstofftemperaturskala überzugehen. Für die Umrechnung von der Siemenseinheit zur cm-Ohm-Einheit ist der Faktor 10630 erforderlich, d. h.

$$\varkappa = 10630\ k,$$

t	KCl norm.	KCl $^1/_{10}$ norm.	KCl $^1/_{50}$ norm.	KCl $^1/_{100}$ norm.
0°	0,06541	0,00715	0,001521	0,000776
	172—177	21	46	24
5	0,07414	0,00822	0,001752	0,000896
	179—183	22	48	25
10	0,08319	0,00933	0,001994	0,001020
	185—189	23	50	25
15	0,09252	0,01048	0,002243	0,001144
	189—193	24	51_4	26
20	0,10207	0,01167	0,002501	0,001278
	193—196	24	52_7	27
25	0,11180	0,01288	0,002765	0,001413
		24_7	54	28
30	—	0,01412	0,003036	0,001552
		25	55	28_6
35	—	0,01539	0,003312	0,001697

wo k die früher beobachtete Leitfähigkeit ist. Den Unsicherheiten, die durch das Quecksilberthermometer, Ungenauigkeit der Aichflüssigkeiten für die Widerstandskapacitäten und durch Polarisation entstanden sind, kann man, wo es nicht auf mehr als $^1/_{1000}$ Genauigkeit ankommt, für die Kohlrausch'schen Arbeiten dadurch Rechnung tragen, dass man setzt

$$\varkappa = 10\,690\ k.$$

Für die Arbeiten von Loeb und Nernst, Mac Gregori, Sheldon und Long setze man

$$\varkappa = 10\,691\ k$$

und für die aus dem Ostwald'schen Laboratorium hervorgegangenen

$$\varkappa = 10\,660\ k.$$

Im August erschien das schon S. 4 erwähnte Buch Das Leitvermögen der Elektrolyte, insbesondere der Lösungen von F. Kohlrausch und L. Holborn. Der Inhalt sei von Kapitel zu Kapitel durchgesprochen, soweit er nicht schon im vorstehenden Referat behandelt ist.

1. Einleitung. Einheit des Leitvermögens hat ein Körper, dessen Centimeterwürfel den Widerstand 1 Ohm hat. Die Leitvermögen der Elektrolyte werden sich also zwischen 10^{-6} und 1 bewegen (statt früher 10^{-10} und 10^{-4}). Wenn nöthig, beziehe man die Angaben auf Megohm, d. h. multiplizire die Werthe mit 10^6.

2. Uebersicht. Ein grosser Theil des Durcheinanders, das in der Litteratur über Leitfähigkeiten stellenweise herrschte, ist zweifellos dem Umstande zuzuschreiben, dass die seiner Zeit in den ersten Veröffentlichungen über Leitfähigkeit gewählten Bezeichnungen nicht überall beibehalten wurden; es wäre wünschenswerth, wenn darin Einigkeit herrschte und die hier gewählten international würden.

Das Leitvermögen ist $\varkappa$, dasjenige in elektromagnetischen Einheiten (CGS) ausgedrückte $K\,(= 10^{-9}\,\varkappa)$, das auf Quecksilber von 0° bezogene $k\left(= \frac{\varkappa}{10\,630}\right)$. — η die Aequivalentkonzentration, gemessen nach g-Aequivalenten pro Cubikcentimeter; $\mathfrak{m} = \frac{\text{g-Aeq.}}{\text{Liter}} = 1000\,\eta$. — $\varphi = \frac{1}{\eta}$, Verdünnung $\left(\text{früher } v = \frac{\varphi}{1000}\right)$. — $\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$ Aequivalentleitungsvermögen $\left(\text{früher } \lambda,\ \mu \text{ oder } \frac{k}{m};\right.$ theoretisch ist $\Lambda = 10^7 \lambda \cdot 1{,}063$, oder das Ostwald'sche $\left.\mu = \frac{\Lambda}{1{,}063}\right)$. — l_K und l_A elektrolytische Beweglichkeit des Kations und Anions (früher u und v; $l_K = 10^7 \cdot u \cdot 1{,}063$). $l_K + l_A = \Lambda$ und $\frac{l_A}{\Lambda}$ oder $\frac{l_A}{l_K + l_A} = \mathfrak{n}$; $\mathfrak{n}$ ist das Wanderungsverhältniss des Anions. — C Widerstandskapacität eines Gefässes in cm^{-1} (früher γ in m/mm^2. Theoretisch $C = 10000\,\gamma$, unter Berücksichtigung der Umrechnung auf cm Ohm $C = 10050\,\gamma$). — $\mathfrak{c}$ Temperaturkoeffizient des Leitvermögens. — s spezifisches Gewicht bezogen auf Wasser von 4°. — P Gewichtsprozentgehalt.

3. Instrumente und Methoden der Widerstandsmessung in Elektrolyten enthält Anweisung über Platiniren u. s. w., verschiedene Formen der Widerstandsgefässe und Rheostaten. 4. Wechselstrommethoden. 5. Lösungen. 6. Temperatur. 7. Chemische Anwendung des Leitvermögens wässeriger Lösungen. Diese Kapitel enthalten eine vollständige Uebersicht über die Praxis bei Widerstandsmessungen, sowie theoretische Erörterungen über Polarisation, Selbstinduktion, Dissociation u. s. w. Ferner Besprechung der Anwendung zur Analyse einfacher und zusammengesetzter Lösungen und zur Löslichkeitsbestimmung schwer löslicher Körper. 8. Litteratur. 9. Tabellen. Letztere enthalten eine wohl vollständige Zusammenstellung aller bisher gemessenen Leitfähigkeiten, umgerechnet auf die neue Maasseinheit, Temperaturkoeffizient, Beweglichkeiten, Ueberführungszahlen, Löslichkeit von Salzen, Volumbestimmung, Wassergehalt und Dauerhaftigkeit von Salzen, Leitfähigkeiten von Normalflüssigkeiten (siehe S. 34 ff.), Atomgewichte, Aequivalentgewichte, Tabelle zur Wheatstone'schen Brücke und Logarithmen.

Der ausserordentlich grosse Umfang der bei diesen Arbeiten benutzten empirischen Tabellen für elektrolytische Leitfähigkeiten lässt es nun offenbar als eine sehr nützliche Aufgabe erscheinen,

Tabellen aufzustellen, aus denen die Leitvermögen berechnet werden können. Für schwache Elektrolyte giebt das Dissociationsgesetz von Ostwald einen Weg zur Zusammenfassung, für gute Leiter fehlt derselbe aber noch. F. Kohlrausch[1] hat deshalb in einer Arbeit: Die Beweglichkeit elektrischer Ionen in verdünnten wässerigen Lösungen bis zu $^1/_{10}$ normaler Konzentration bei 18° auf Grund der Hittorf'schen Ueberführungszahlen und der bisher beobachteten Leitfähigkeiten Tabellen für die Beweglichkeiten von Ionen aufgestellt, aus denen man direkt durch Summationsverfahren die Leitfähigkeiten aller Elektrolyte berechnen kann. Er geht davon aus, dass seinem Satz von der unabhängigen Wanderung der Ionen und der Formel $l_A + l_K = \Lambda$ allgemeine Gültigkeit zuzuschreiben ist, und dass demgemäss Tabellen, die die Beweglichkeiten in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration enthalten, obengenannte Aufgaben mit für die meisten Aufgaben genügender Genauigkeit lösen würden, wenn sie sich nur auf verdünnte Lösungen, z. B. von $^1/_{10}$ normal ab, beschränken. Bei der Rechnung hat sich herausgestellt, dass der Kohlrausch'sche Satz nirgends zu Widersprüchen führt. Die grösste Schwierigkeit liegt in dem Mangel an Material für Ueberführungszahlen in verdünnten Lösungen. Der allgemeine Gang der Rechnungen ist folgender. Sind AK, $A'K$, AK' und $A'K'$ vier Elektrolyte (A sind Anionen, K Kationen) mit den Leitfähigkeiten $\varkappa$, $'\varkappa$, $\varkappa'$ und $\varkappa''$, den Aequivalentleitvermögen Λ, $'\Lambda$, Λ' und Λ'' ($\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$; η = g-Aequivalent in ccm), sind ferner l_A, l'_A, l_K, l'_K die gesuchten Beweglichkeiten und ist n die Ueberführungszahl des Anions in AK, so ergiebt sich

$$l_A = \Lambda \mathrm{n} \text{ und } l_K = \Lambda\,(1 - \mathrm{n})$$

und wenn $'\Lambda$, Λ' und Λ'' bekannt sind

$$l'_A = {'\Lambda} + l_A - \Lambda = {'\Lambda} - l_K \text{ und}$$
$$l'_K = \Lambda' + l_K - \Lambda = \Lambda' - l_A.$$

$\Lambda'' = l'_A + l'_K$ liefert eine, die Uebereinstimmung der beobachteten Ueberführungszahlen der drei anderen Elektrolyte mit den hiernach berechneten die andere Probe. Verfasser führt eine Rechnung durch an den Ionen K, Cl, Na und NO_3 zwischen 0,0001 und 0,1 normal, mit den bekannten Leitfähigkeiten der daraus kombinirbaren Elektrolyte, unter Voraussetzung, dass n in KCl mit steigender Verdünnung dem Grenzwert 0,506 zustrebt; die Probe gemäss der Gleichung $\Lambda'' = l'_A + l'_K$ ergiebt (für $NaNO_3$):

---

1) Wied. Ann. 66. 785—825.

$\frac{\text{g-Aeq.}}{\text{Liter}}$	0,0001	0,01	0,05	0,1
Λ'' ber.	104,9	98,4	90,0	85,0
Λ'' beob.	103,7	97,1	91,4	87,4

und diejenige auf die Ueberführungszahlen für Chlor in NaCl

n ber.	0,603	0,614	0,615
n beob.	0,607	0,613	0,617

d. h. vorzügliche Uebereinstimmung der Ueberführungszahlen, weniger gute der Leitfähigkeiten; die Resultate werden deshalb mit Hülfe anderer Elektrolyte, deren Leitfähigkeiten bekannt sind, auszugleichen sein.

Bei der Durchführung dieser Rechnungen hat Verf. eine zwar theoretisch noch nicht erklärbare, aber für die praktische Behandlung des Stoffes sehr bemerkenswerthe und merkwürdige Thatsache gefunden, dass die Ionenbeweglichkeiten in den 1×1-werthigen Salzen mit steigender Konzentration alle in gleichem Maasse abfallen und hierin sich Anionen und Kationen gleich verhalten. Um nun Tabellen aufzustellen, die den Abfall der Beweglichkeit von unendlicher Verdünnung ab enthalten, mussten, da einwandsfreie Leitfähigkeitsbeobachtungen nur bis $0,0_31$ Aeq./Liter vorliegen, auf unendliche Verdünnung extrapolirt werden, wobei die Leitfähigkeit des Wassers in Betracht gezogen wurde. Es resultirte nun für den Abfall Δl der Beweglichkeit von ∞ Verdünnung an bis zur Konzentration $m \left(= \frac{\text{g-Aeq.}}{\text{Liter}}\right)$ folgende Tabelle (abgesehen von den Ionen H und OH):

m	Δl
0	0
0,0001	0,60
0,0002	0,83
0,0005	1,15
0,001	1,53
0,002	2,05
0,005	2,97
0,01	3,95
0,02	5,22
0,03	6,10
0,05	7,37
0,1	9,42.

OH hat im beobachteten Gebiet fast, H mehr als doppeltes Gefälle. Das Ergebniss enthält folgende Tabelle, in der die Zahlen auf die erste Decimale (für H und OH auf Ganze) abgerundet sind.

Beweglichkeiten einwerthiger Ionen.[1]

m g-Aequ. / Liter	Kationen							Anionen							v Liter / g-Aequ.
	K	Na	Li	Rb	NH_4	Ag	H	Cl	J	F	NO_3	ClO_3	$C_2H_3O_2$	OH	
0	65,3	44,4	35,5	67,3	64,2	55,7	318	65,9	66,7	46,1	60,8	55,3	34,5	174	∞
0,0001	64,7	43,8	34,9	66,7	63,6	55,1	316	65,3	66,1	45,5	60,2	54,7	33,9	172	10 000
0,0002	64,4	43,6	34,7	66,4	63,4	54,8	316	65,1	65,9	45,3	60,0	54,5	33,7	172	5 000
0,0005	64,1	43,3	34,4	66,1	63,0	54,5	315	64,8	65,5	45,0	59,6	54,1	33,3	171	2 000
0,001	63,7	42,9	34,0	65,7	62,7	54,1	314	64,4	65,1	44,6	59,3	53,8	33,0	171	1 000
0,002	63,2	42,4	33,5	65,2	62,2	53,6	313	63,9	64,6	44,1	58,8	53,3	32,4	170	500
0,005	62,3	41,4	32,6	64,3	61,2	52,7	311	63,0	63,7	43,2	57,8	52,3	31,5	168	200
0,01	61,3	40,5	31,6	63,3	60,2	51,7	310	62,0	62,7	42,2	56,8	51,4	30,5	167	100
0,02	60,0	39,2	30,3	62,0	59,0	50,4	307	60,7	61,5	40,9	55,6	50,1	29,3	165	50
0,03	59,2	38,3	29,4	61,2	58,1	49,6	305	59,8	60,6	40,0	54,7	49,2	28,4	163	33⅓
0,05	57,9	37,0	28,2	59,9	56,8	48,3	302	58,6	59,3	38,8	53,4	47,9	27,1	161	20
0,1	55,8	35,0	26,1	57,8	54,8	46,2	296	56,5	57,3	36,7	51,4	45,9	25,1	157	10

Ferner ist l_∞ bei 18° für

Cs	Br	BrO_3	JO_3	ClO_4	JO_4	CHO_2
67,8	67,5	46,9	35,5	64,4	48,3	47,2

$C_2H_3O_2$	$C_3H_5O_2$	$C_4H_7O_2$	$C_5H_9O_2$	$C_6H_{11}O_2$
35,4	31,8	28,3	26,5	25,3;

die Zahlen für grössere Konzentrationen sind auch hier durch Abzug von Δl (aus vorletzter Tabelle) zu gewinnen. Die letzte Tabelle entstand unter Zuhülfenahme und Umrechnung der bei 25° beobachteten Leitfähigkeiten. Berechnet man die Beweglichkeiten in unendlicher Verdünnung mit Hülfe einer der vom Verfasser früher aufgestellten linearen Gleichung für die Leitfähigkeit analogen Formel ($l = l_0 - Cm^{1/3}$; l_0 Beweglichkeit bei ∞ Verdünnung, m die Konzentration), wodurch die oben erwähnte Berücksichtigung der Leitfähigkeit des Lösungsmittels ersetzt wird, so ergeben sich etwa um 1% höhere Beweglichkeiten, als nach der oben angewandten empirischen Extrapolation. Doch rät Verf., bei letzterer zu bleiben, da die Anwendbarkeit der Gleichung für sehr verdünnte Lösungen nicht ausser Zweifel steht.

Für Elektrolyte aus zwei- mit einwerthigen Ionen liegt die Sache ungünstiger, da hier genügend genaue Ueberführungs-

1) Die weniger sicheren Werthe sind durch kleinere Zahlen bezeichnet.

bestimmungen fehlen. Verf. schlägt deshalb vor, die im Vorhergehenden aufgestellten Beweglichkeiten einwerthiger Ionen auch auf ihre Verbindung mit zweiwerthigen zu übertragen, was zwar nicht ganz, aber annähernd richtig sein wird. Bei Aufstellung folgender Tabelle für die Beweglichkeiten zweiwerthiger Ionen in Verbindung mit einwerthigen ist allen Metallen dasselbe Gefälle der Beweglichkeiten mit der Konzentration beigelegt, $^1/_2\,SO_4$ hat ein etwa 20%, $^1/_2\,CO_3$ ca. 80% grösseres Gefälle als die Metalle, $^1/_2\,C_2O_4$ etwa das gleiche.

Beweglichkeiten zweiwerthiger Ionen in Verbindung mit einwerthigen.

m g-Aequ./Liter	$^1/_2$ Ba	$^1/_2$ Sr	$^1/_2$ Ca	$^1/_2$ Mg	$^1/_2$ Zn	$^1/_2$ SO_4	$^1/_2$ C_2O_4	$^1/_2$ CO_3	v Liter/g-Aequ.
0	57,3	54,0	53,0	48	47,5	69,7	63	—	∞
0,0001	55,0	51,7	50,6	46	45,1	67,2	61	—	10 000
0,0002	54,3	51,0	50,9	45	44,5	66,6	60	—	5 000
0,0005	53,3	50,0	48,9	44	43,5	65,4	59	—	2 000
0,001	52,2	48,9	47,8	43	42,3	64,0	58	69	1 000
0,002	50,7	47,4	46,4	42	40,9	62,3	56	66	500
0,005	48,2	44,9	43,9	40	38,4	59,2	54	60	200
0,01	45,7	42,4	41,4	37	35,9	56,1	51	55	100
0,02	42,7	39,4	38,3	34	32,9	52,3	48	50	50
0,03	40,5	37,2	36,1	32	30,7	49,7	46	47	33$^1/_3$
0,05	37,7	34,4	33,4	29	27,9	46,1	43	43	20
0,1	33,8	30,5	29,4	25	24,0	41,9	39	38	10

Als Ausnahmen, deren Verhalten noch ein besonderes Studium erfordert, sind hervorzuheben die Cadmiumhalogene wegen der Bildung komplexer Ionen, die Silikate wegen Hydrolyse, sowie die Säuren, von denen z. B. H_2SO_4 sich absolut nicht fügt.

Ein noch weit grösseres Gefälle des Aequivalentleitvermögens mit der Konzentration als die 1×2 werthigen Elektrolyte haben die aus nur zweiwerthigen Ionen zusammengesetzten. Die Zahlen für das Gefälle der Beweglichkeit sind für jedes Metall gesondert aufgestellt und ist die Annahme gemacht, dass bei unendlicher Verdünnung die Ionen sich in ihrer Beweglichkeit nicht beeinflussen, dass diese also dieselbe ist, wie bei den 1 × 2 werthigen Elektrolyten.

Beweglichkeiten zweiwerthiger Ionen in gegenseitiger Verbindung.

$\frac{m}{\text{Liter}}$ g-Aequ.	$^1/_2$ Mg	$^1/_2$ Zn	$^1/_2$ Cu	$^1/_2$ Cd	$^1/_2$ Ba	$^1/_2$ Sr	$^1/_2$ Ca	$^1/_2$ SO_4	$^1/_2$ C_2O_4	$\frac{v}{\text{g-Aequ.}}$ Liter
0	48	47	49	—	57	54	53	70	63	∞
0,0001	44	43	47	—	53	49	49	66	61	10 000
0,0002	43	42	46	—	52	48	48	65	60	5 000
0,0005	42	40	44	—	50	45	46	63	58	2 000
0,001	40	38	41	37	47	43	44	60	56	1 000
0,002	38	36	37	35	—	—	41	57	53	500
0,005	34	31	31	30	—	—	35	51	—	200
0,01	31	27	26	26	—	—	31	46	—	100
0,02	27	24	22	21	—	—	—	41	—	50
0,03	25	22	20	18	—	—	—	38	—	33$^1/_3$
0,05	23	19	17	16	—	—	—	34	—	20
0,1	20	17	16	13	—	—	—	30	—	10

Zur Beurtheilung der Leistungsfähigkeit obiger Tabellen hat Verf. zwei weitere Tabellen aufgestellt, in denen das Beobachtungsmaterial mit den aus jenen berechneten Werthen für Leitfähigkeiten und Ueberführungszahlen verglichen wird. Für die Leitfähigkeiten der 1×1 werthigen Elektrolyte ist die mittlere Abweichung ca. $^1/_2$%, nicht ohne dass hier und da Reihen Abweichungen mit gleichen Vorzeichen oder regelmässigem Gange zeigen, wie z. B. KCl überall 0,4 bis 0,8 grösser berechnet als beobachtet ist, NaCl um 0,2 bis 0,6 kleiner. Bei den 1×2 werthigen Elektrolyten ist dasselbe, aber in etwa um die Hälfte grösserem Maasse der Fall; vielleicht wird man in Bezug auf das Gefälle mit der Konzentration hier mehr individualisiren müssen, wenn grösseres Beobachtungsmaterial vorliegt. Bei 2×2 werthigen Ionen beschränkt sich der Vergleich auf Sulfate mit günstigem Resultat.

Für die Ueberführungszahlen ist die Uebereinstimmung für die 1×1 werthigen Ionen glänzend, für die anderen weniger gut, wo ja auch das Beobachtungsmaterial ausserordentlich mangelhaft ist.

In einer Notiz Beitrag zum Studium der elektrischen Leitfähigkeit von Salzlösungen beschreiben R. Goldschmidt und A. Reychlre[1] einen Widerstandsapparat, der geeignet ist, die Leitfähigkeit von Lösungen zu bestimmen, die nur in sehr kleinen

1) Bull. d. Soc. chim. de Paris (3) **19**. 675—683.

Mengen zur Verfügung stehen. In einem kleinen Ebonitbecher liegt auf dem Grunde die eine Elektrode, die andere kann mit Hülfe einer Mikrometerschraube ihr auf beliebige Entfernung gegenübergestellt werden. Die Anordnung ist ähnlich derjenigen der bekannten Dickenmesser für Drähte; wenn die Elektroden sich berühren, steht der Index der Mikrometerschraube auf Null. Genauigkeit der Ablesung beträgt 0,01 mm. — Die Kapacitätsmessungen, die von den Verff. an verschiedenen Apparaten von 14 bis 40 mm Durchmesser der Elektroden mit Lösungen von bekannter Leitfähigkeit angestellt sind, zeigen, dass von 3 mm Entfernung ab aufwärts die Widerstandskapacität linear mit der Entfernung der Elektroden wächst. Unter 3 mm Entfernung jedoch war die Kapacität kleiner, als sich aus den Messungen oberhalb 3 mm extrapoliren liess, d. h. die Leitfähigkeiten der Lösungen erscheinen zu gross, und zwar in um so höherem Grade, je näher die Platten sind. Verf. sehen mit Recht den Grund darin, dass bei sehr kleinen Entfernungen die Elektroden nicht mehr als plan angesehen werden können, während bei grösseren Entfernungen die Unebenheiten der Elektrodenflächen ohne erhebliche Fehler zu vernachlässigen sind.

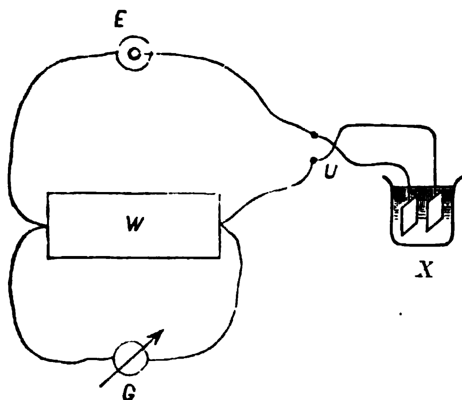


Fig. 4.

Eine Methode zu Widerstandsmessungen von Elektrolyten, die, allerdings auf Kosten der Genauigkeit durch Schnelligkeit der Ausführung ausgezeichnet ist, beschreibt P. C. Mc. Ilhiney.[1] Der Strom, der von der Batterie E (Fig. 4) kommt, geht durch den bekannten Widerstand W, und, nachdem er durch einen rotirenden Stromwechsler bei U in Wechselstrom umgewandelt ist, durch den gesuchten Widerstand X. Die durch das Galvanometer G oder auf irgend eine andere Weise gemessene Potentialdifferenz an W ist

$$e = \frac{W}{W+X} E,$$

und wenn für X ein bekannter Widerstand W' eingeschaltet wird

$$e' = \frac{W}{W+W'} E,$$

1) Journ. amer. chem. Soc. **20**. 206—209.

d. h. $e:e' = W + W' : W + X$, woraus sich X leicht finden lässt. Ist W klein gegen W' und X, so ist $X = W' \frac{e'}{e}$.

Einen Elektrolyten ohne Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeiten hat C. Cattaneo[1] gefunden (Ueber den Temperaturkoeffizienten der Lösungen von Salzen in Mischungen von Alkohol und Aether). Nach früheren Beobachtungen Cattaneos haben gewisse Salzlösungen in Aether einen negativen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, während derselbe in Alkohol positiv ist. Es muss daher möglich sein, durch Lösung dieser Salze in Aether-Alkoholgemischen eine gegen Temperaturänderungen unempfindliche Leitfähigkeitsnormalflüssigkeit herzustellen. In den beiden Lösungsmitteln löst sich z. B. Eisenchlorid. In der folgenden vom Verf. mitgetheilten Tabelle bedeutet A Gewichtstheile Alkohol auf 100 Theile Aether, S den Prozentgehalt des Lösungsmittels an Salz und a den Temperaturkoeffizienten.

A	S	a	A	S	a
66,5	0,968	+ 0,0005	66,5	1,019	0,0
66,5	2,727	+ 0,0031	66,5	4,500	+ 0,0019
77,3	0,164	+ 0,0006	74,8	0,284	— 0,0007
77,3	2,460	+ 0,0043	74,8	4,500	+ 0,0042
76,2	0,101	+ 0,0002	69,5	0,240	— 0,0023
76,2	2,500	+ 0,0035	69,5	2,300	+ 0,0009

Auf Grund dieser Beobachtungen kann man am schnellsten und einfachsten zu einer Lösung ohne Temperaturkoeffizienten auf folgende Weise kommen: In 75 Theilen Alkohol und 100 Theilen Aether wird sehr wenig Eisenchlorid aufgelöst, und je nach dem durch eine Tastbestimmung gefundenen Temperaturkoeffizienten Alkohol oder Aether in kleinen Portionen zugesetzt, bis der Temperaturkoeffizient verschwindet. Die Lösung hält sich gut. Statt des Eisenchlorids kann man andere in beiden Lösungsmitteln lösliche Salze, z. B. Goldchlorid, Platinchlorid, auch Quecksilberchlorid benutzen.

H. Euler[2] bezweckt, durch eine Arbeit über die innere Reibung elektrolytischer Lösungen das Gesetz des Zusammenhanges der Reibung der Salzlösung mit der Reibung der Ionen zu finden, die Reibungskoeffizienten verschiedener Ionengattungen zu

1) Nuov. Cim. (4) **6**. 356—359 (1897).
2) Zeitschr. phys. Chem. **25**. 536—542.

ermitteln und diese mit den Wanderungsgeschwindigkeiten zu vergleichen. Ist S die Reibungskonstante des undissociirten Salzes, A und K die der Ionen, α der Dissociationsgrad, so ist nach dem Gesetz von **Arrhenius** für Normallösungen die Reibung der Lösung

$$H = S^{1-\alpha} A^{\alpha} K^{\alpha}.$$

Betrachtet man ein Salz, in dem die Ionen gleiche Wanderungsgeschwindigkeiten haben, und nimmt an, dass dann auch $A = K = I$ ist, so lautet die Gleichung

$$H = S^{1-\alpha} I^{2\alpha}.$$

Ermittelt man H für zwei Verdünnungen, deren α bekannt ist, so hat man zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten. Die erhaltenen S-Werthe sind starker Beeinflussung durch Versuchsfehler unterworfen; Verf. nimmt für Chloride $S = 1{,}2$, für die übrigen Elektrolyte $= 1{,}17$ an. Er stellt folgende Tabelle für die Reibungskonstanten bei 25° für 1 g-Ion im Liter zusammen.

K	= 0,962	Sr	= 1,018
Cl	= 0,962	Ba	= 1,003
NH_4	= 0,963	Mg	= 1,048
Na	= 1,091	Cu	= 1,036
Rb	= 0,958	[SO_4	= 0,947]
Cs	= 0,949	NO_3	= 0,920
Si	= 1,150	Ag	= 1,059
Br	= 0,946	H	= 1,069
Ca	= 1,027	OH	= 1,151

Die Werthe für Ca, Sr, Ba, NO_2, SO_4, H und OH sind Mittelwerthe aus mehreren Bestimmungen an verschiedenen Elektrolyten, die ziemlich gut miteinander übereinstimmen. Es ergiebt sich erstens, dass die Ionen gleicher Beweglichkeit auch in nahe gleichem Maasse die Reibung beeinflussen, dass zweitens die Reibungskoeffizienten und Wanderungsgeschwindigkeiten umgekehrt proportional sind. Der Zusammenhang lässt sich durch die Formel

$$(A - 0{,}68)\, U = (K - 0{,}68)\, V = \text{konst.} = 20$$

ausdrücken. Ausnahmen sind OH und H, die sich nach einer früher vom Verf. geäusserten Annahme im Gegensatz zu den anderen bei der Dissociation nicht mit dem Lösungsmittel associiren.

Die Thatsache, dass die Lösungen von Ionen grösserer Beweglichkeit als $64 \cdot 10^{-7}$ (abgesehen von H und OH) kleinere Reibung als das Wasser haben („negative Reibung"), wird dadurch erklärt, dass der Einfluss einer durch die Ladungen hervorgerufenen Kom-

pression des Lösungsmittels (Elektrostriktion) und dementsprechende Verkleinerung der Reibung die durch die Atome selbst primär hervorgerufene Reibungsvergrösserung überwiegt.

Zu Gunsten der Oberflächenwanderung auf Elektrolyten[1] sollen einige von W. E. Fiske und W. D. Collins mit der von Richards und Trowbridge angegebenen Methode (Jahrb. 4. 29) an gesättigten Kupfersulfatlösungen angestellte Versuche sprechen. Da die Versuche, die auf Vergleich mit Manganinwiderständen beruhen, dessen Oberflächenwanderung gleich Null gesetzt wird, nach Angaben des Verf. noch nicht ganz einwandfrei sind, so soll darüber nach Erscheinen der definitiven Messungen berichtet werden.

Die im Jahrbuch 4. 57 besprochenen und für nicht einwandfrei erklärten Experimente von J. Bosi sind auf Veranlassung von E. H. Hall (Notiz über die Experimente von J. Bosi über den Widerstand fliessender Elektrolyte)[2] in Cambridge wiederholt worden, und hat sich herausgestellt, dass der von Bosi gefundene Effekt nicht vorhanden ist.

Den Einfluss des Druckes auf das elektrische Leitvermögen von Lösungen untersuchten A. Bogojawlensky und G. Tammann.[3] Die Verfasser veröffentlichen im Anschluss an eine frühere Arbeit Messungen über den Druckeinfluss auf das Leitvermögen von Lösungen und behandeln dabei folgende Fragen:

1. Abhängigkeit des Druckeinflusses auf elektrisches Leitvermögen vom Dissociationsgrad des Gelösten. 2. Die Abhängigkeit des Druckeinflusses von der Volumenänderung bei der Dissociation. 3. Die Abhängigkeit des Druckeinflusses von der Konzentration bei sehr verdünnten Lösungen. 4. Der Druckeinfluss auf das Leitvermögen von Elektrolyten, bestehend aus mehrwerthigen Ionen.

Der Einfluss einer Druckerhöhung macht sich auf das Leitvermögen dadurch geltend, dass durch dieselbe das Volumen v vermindert, die Viskosität η und Ionenreibung sowie der Dissociationsgrad α des gelösten Stoffes, und schliesslich auch der Dissociationsgrad α' und das Leitvermögen λ' des Lösungsmittels geändert wird. Dieses in Form einer Gleichung geschrieben, ergiebt:

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta p} = \lambda\frac{1}{v}\frac{\Delta v}{\Delta p} + \lambda\frac{1}{\eta}\frac{\Delta\eta}{\Delta p} + \lambda\frac{1}{\alpha}\frac{\Delta\alpha}{\Delta p} + \lambda'\frac{1}{\alpha'}\frac{\Delta\alpha'}{\Delta p}.$$

---

1) Journ. of am. chem. Soc. (Sill. Journ.) 5. 59—62.

2) Phys. Review 38. 246—247.

3) Zeitschr. phys. Chem. 27. 457—473.

Für die Aenderung der Dissociationskonstanten k mit dem Druck p ergiebt sich aus der Formel von Planck:

$$\log \frac{k_p}{k_{p=1}} = \frac{1}{2303\,RT} \int_{p=1}^{p} f(p) \cdot dp$$

worin $f(p)$ die als Funktion von p dargestellte Volumänderung $\varDelta v$ bedeutet. Da nun der Dissociationsgrad a gegeben ist durch:

$$a = \frac{kv}{2}\left(\sqrt{1 + \frac{4}{kv}} - 1\right),$$

so erlaubt obige Gleichung auch, den Einfluss von a auf den Druckkoeffizienten von λ zu berechnen.

Die so berechneten Werthe von $\frac{\varDelta \lambda}{\varDelta p}$ stehen mit den gemessenen in guter Uebereinstimmung; für Essigsäure ergab sich beispielsweise:

	$v = 1$	10	100
$\frac{100}{a}\frac{\varDelta a}{\varDelta p} =$	10,9	10,9	10,8
$\frac{100}{v}\frac{\varDelta v}{\varDelta p} + \frac{100}{\eta}\frac{\varDelta \eta}{\varDelta p} =$	8,2	8,2	8,2
$\frac{1}{\lambda}\frac{\varDelta \lambda}{\varDelta p} =$	19,1	19,1	19,0
gefunden	20,0	20,7	17,9

Das Glied $\lambda' \frac{1}{a'}\frac{\varDelta a'}{\varDelta p}$, welches der Aenderung der Leitfähigkeit des Lösungsmittels Rechnung trägt, ist bei nicht allzu verdünnten Lösungen zu vernachlässigen, bei hoch verdünnten Lösungen kann es jedoch erhebliche Beträge annehmen, was durch geringe Verunreinigungen, namentlich durch einen geringen Kohlensäuregehalt, zu erklären ist.

Zur Ausführung der Messungen wurde ein kleines Messgefäss mit platinirten Elektroden in einen Stahlcylinder gesetzt. Zur Uebertragung des Druckes genügte bei gutleitenden Lösungen Wasser, bei schlechtleitenden musste jedoch zur Erzielung eines scharfen Telephonminimums Anilin verwandt werden. Die Druckmessung geschah durch ein geaichtes Bourdon-Manometer. Aus der grossen Zahl von Messungen, welche die Verf. ausgeführt haben, seien einige hier wiedergegeben, worin p den Druck in Atmosphären und q den prozentischen Druckeinfluss auf das Leitvermögen bedeutet:

$$\left(q = 100\,\frac{\lambda_p - \lambda_{p=1}}{\lambda_{p=1}}\right).$$

p =	1	100	200	300	400	500
Destill. Wasser $q =$	—	5,57	11,92	20,24	30,14	39,36
HCl ($v = 500$)	—	2,11	4,00	5,86	7,56	9,46
($v = 1000$)	—	1,94	3,87	5,72	6,74	9,33
NaCl ($v = 250$)	—	2,11	4,05	5,87	6,01	7,49
($v = 50000$)	—	4,41	10,21	15,25	20,54	25,68
NH_4OH ($v = 100$)	—	7,19	14,84	22,46	30,56	38,80
($v = 10000$)	—	5,35	10,14	14,13	17,99	21,68
CH_3COOH ($v = 1$)	—	3,42	7,68	11,72	15,78	19,99
($v = 500$)	—	4,34	8,59	12,00	17,47	22,83

Konstitution von Lösungen. Dissociation.

Eine Polemik gegen die von van Laar ausgesprochene Behauptung, dass die Leitfähigkeitsmessungen kein gutes Maass der elektrolytischen Dissociation seien, und gegen die von ebendemselben aufgestellte Formel für die Lösungswärme enthält eine Notiz von A. A. Noyes: Ueber die Zuverlässigkeit der mittels der elektrischen Leitfähigkeit bestimmten Dissociationswerthe.[1] Verf. stellt mit Hülfe eines Kreisprozesses eine neue Formel für die Lösungswärme auf und zeigt, dass die van Laar'sche Formel insofern falsch ist, als van Laar die nothwendige Voraussetzung ausser Acht gelassen hat, dass die Konzentration der Lösung bei der Auflösung nicht verändert werden darf. Daher kommt es denn auch, dass die Ostwald'sche Gleichung für Salze besser stimmt, als die von van Laar nach dem van 't Hoff'schen Verdünnungsgesetz aufgestellte; die der Laar'schen analoge Formel von Noyes giebt indessen bessere Werthe als die Ostwald'sche. Dass die Inversionsgeschwindigkeit bei gleicher H-Ionenkonzentration in Wasser eine andere ist, als in Wasseralkohol, ist erklärlich, da in letzterem durch die Reaktion die Konzentration des einen reagirenden Stoffes, des Wassers, abnimmt. Van Laar's Vermuthung eines Einflusses der Joule'schen Wärme auf die Dissociationsverhältnisse ist ganz hinfällig, da dann die Leitfähigkeit von der Stromstärke abhängig sein müsste, was bekanntlich nicht der Fall ist. Ueberdies stimmen bei Chlorkalium die aus der Gefrierpunktserniedrigung erhaltenen Dissociationswerthe gut mit den aus der Leitfähigkeit gefundenen überein (weniger gut bei Chlornatrium, wofür eine Erklärung aussteht), und ebenso bei Thalliumsalzen die aus der Löslichkeitserniedrigung mit den aus der Leit-

1) Zeitschr. phys. Chem. 26. 699—710.

fähigkeit bestimmten, so dass das Verhältniss der Leitfähigkeiten zu derjenigen bei unendlicher Verdünnung als gutes Maass für die Dissociation angesehen werden kann.

Bestimmung von Dissociationskonstanten durch Löslichkeitserhöhung von R. Loewenherz[1]. Die Methode, die rein chemisch ist, fusst darauf, dass in einer wässerigen Lösung einer Base die Löslichkeit einer Säure grösser ist als in reinem Wasser; kennt man die Dissociationskonstante der Säure, sowie die Löslichkeit derselben in reinem Wasser und in einer Basislösung von bekanntem Gehalte, so kann man daraus die Dissociationskonstante der Basis berechnen. Verf. fand die Dissociationskonstante des

	gemessen mit	zu
Anilin	Zimmtsäure	$5{,}6 \cdot 10^{-10}$
	Paranitrobenzoësäure	$5{,}8 \cdot 10^{-10}$
Paratoluidin	Zimmtsäure	$20{,}7 \cdot 10^{-10}$
	Paranitrobenzoësäure	$20{,}5 \cdot 10^{-10}$
Metanitroanilin	*p*-Nitrobenzoësäure	$4{,}2 \cdot 10^{-12}$
	p-Brombenzoësäure	$5{,}3 \cdot 10^{-12}$
	Salzsäure	$4{,}5 \cdot 10^{-12}$
Paranitroanilin	*p*-Nitrobenzoësäure	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$
	p-Brombenzoësäure	$1{,}3 \cdot 10^{-12}$
Orthonitroanilin	Salzsäure	$1{,}5 \cdot 10^{-14}$
Pseudocumidin	*p*-Brombenzoësäure	$1{,}72 \cdot 10^{-9}$

Die Methode wird vorzugsweise dort anzuwenden sein, wo die Leitfähigkeitsbestimmung wegen der zu schwachen Dissociation Schwierigkeiten macht.

Um eine Entscheidung zwischen den von van't Hoff und van Laar gegebenen Formeln zu treffen, die die Berechnung des Dissociationsgrades eines Salzes aus seiner Lösungswärme betreffen, bestimmte H. Goldschmidt[2] (über die Beziehung zwischen Lösungswärme, Löslichkeit und Dissociationsgrad) von Silberacetat, Silberpropionat, Silberbutyrat und o-Nitrobenzoësäure möglichst genau den Dissociationsgrad aus der Leitfähigkeit, die Löslichkeit und die der Lösungswärme gleiche, aber dem Vorzeichen nach entgegengesetzte Präzipitationswärme des fettsauren Silbersalzes aus Silbernitrat mit dem Natronsalz der betreffenden Fettsäure. — Die Leitfähigkeitsbestimmungen ergaben (c die Normalität der gesättigten Lösung, μ_v ihre Leitfähigkeit, μ_∞ die aus den Ionengeschwindig-

1) Zeitschr. phys. Chem. **25**. 385—418.
2) Zeitschr. phys. Chem. **25**. 91—99.

keiten nach **Bredig** berechnete Leitfähigkeit für unendliche Verdünnung und a der Dissociationsgrad):

	c	μ_v	μ_∞	a
Silberacetat	0,0669	69,41	97,4	0,713
Silberpropionat	0,0499	69,56	93,4	0,744
Silberbutyrat	0,0533	64,64	90,0	0,718
o-Nitrobenzoësäure	0,0465			
„ (aus der Affinitätskonstante berechnet)				0,304

Es zeigte sich, dass die nach der integrirten **van't Hoff**'schen Gleichung

$$\ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{q}{2(1+a)} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

(c_2 und c_1 die Löslichkeiten bei den absoluten Temperaturen $T_1 =$ 293 Grad und $T_2 = 303$ Grad, q die Lösungswärme) berechneten Dissociationsgrade zu klein, die nach der **van Laar**'schen Gleichung

$$\ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{q(2-a)}{4} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

berechneten zu gross ausfielen, und der wahre Werth in der Mitte liegt. Bei der Nitrobenzoësäure stimmt die **van Laar**'sche Gleichung, doch sind hier Löslichkeit und Lösungswärme nicht mit der Genauigkeit bestimmt, wie bei den Silbersalzen.

Experimentaluntersuchungen über die Dissociation gelöster Körper in Alkohol-Wassergemischen von Ernst Cohen.[1] Die Arbeit beginnt mit einer eingehenden geschichtlichen Rekapitulation und kritischen Behandlung der bisher über diesen Gegenstand veröffentlichten Arbeiten; insbesondere wird auf die Anwendbarkeit der **Ostwald**'schen wie der **Rudolphi**'schen Formeln und ihre Erweiterungen durch **van't Hoff** und **Kohlrausch** eingegangen, die jedoch bei äthylalkoholischen Lösungen völlig versagen. Ebenso sei die von **Arrhenius** angegebene Formel nur eine Interpolationsformel, die die durch Zusätze von Nichtleitern bewirkte Veränderung der Leitfähigkeit wässeriger Lösungen in manchen Fällen übersichtlich darstelle, jedoch keine Einsicht in den Thatbestand gewähre.

Auf die Reinheit der benutzten Substanzen wurde grosse Sorgfalt verwendet; der benutzte Alkohol hatte die Leitfähigkeit $1,5 \cdot 10^{-11}$, das Wasser allerdings $0,24 \cdot 10^{-6}$; die Messungen wurden hiernach korrigirt. **Kohlrausch**'s Methode mit **Arrhenius**'schen Widerstandsgefässen wurde benutzt: Die grossen Kapazitäten der gewöhnlichen bifilar gewickelten Widerstandskästen, die auf die Einstellungsgenauig-

1) Zeitschr. phys. Chem. **25.** 1—45.

keit ungünstig wirken, wurden dadurch vermieden, dass nach Claperon's Vorschlag die Rollen unifilar gewickelt wurden, jedoch nach jeder Lage die Richtung des Wickelns umgekehrt wurde. Die Temperatur wurde durch einen Thermostaten auf 18° konstant gehalten. Verf. macht auf zwei Fehlerquellen aufmerksam, die bei Messungen mit alkoholischen Lösungen von anderen Forschern nicht genug berücksichtigt sind. Zunächst steigt die Leitfägkeit mit der Zeit, und zwar rührt dies daher, dass sich der Alkohol in Berührung mit Platinschwarz unter dem Einfluss des Luftsauerstoffes oxydirt, und es wächst die Oxydationsgeschwindigkeit sehr mit der Temperatur. Bei 25° ist der Fehler schon recht bedeutend, während er bei 18° fast ganz verschwindet; diesen Fehler haben Carrara und ebenso Zelinsky und Kaprivin gemacht. Zweitens darf man wegen des grossen Ausdehnungskoeffizienten des Alkohols nicht nach der Ostwald'schen Verdünnungsmethode arbeiten, was Carrara beachtet hat, nicht aber Zelinsky und Kaprivin. Tabellen illustriren den Einfluss dieser Fehlerquellen.

Ein Beispiel der Ergebnisse der Messungen über den Einfluss von Alkoholzusatz auf die Leitfähigkeit giebt folgende Tabelle.

μ von KJ in Alkohol-Wassergemischen bei 18° (% Alkohol).

V	100%	99%	80%	60%	40%	20%	0%
64	26,1	26,9	30,9	34,5	42,5	—	113,9
128	29,2	29,9	32,2	35,5	43,5	66,2	116,3
256	31,8	32,2	33,2	36,0	43,7	66,7	117,9
512	34,4	34,2	34,1	36,7	44,3	67,5	119,6
1024	36,0	35,4	34,5	37,2	44,7	68,4	120,3
2048	36,3	36,1 (?)	35,0	37,7	45,0	69,3	121,2
4096	—	—	—	—	—	69,5	121,4

d. h. die Isokonzentrationskurven der Leitfähigkeiten nach dem Wasserzusatz steigen bei Verdünnungen bis zu 1 Mol auf 256 Liter fortwährend, bei $V = 512$ verlaufen sie zwischen 100 bis 80% horizontal, um dann zu steigen, während sie bei noch grösseren Verdünnungen bei etwa 80% ein Minimum zeigen.

Ferner rechnet Verf. seine und einige Versuchsergebnisse anderer Forscher derart um, dass die molekulare Leitfähigkeit der wässerigen Lösungen in den verschiedensten Konzentrationen gleich 100 gesetzt wird, und verifiziert so in weitestem Maasse den schon von Lenz aufgestellten Satz: In verdünnten alkoholisch-wässerigen Lösungen (der untersuchten Neutralsalze und der Salzsäure) ist der Einfluss des Alkoholgehaltes auf die molekulare Leitfähigkeit unab-

hängig von der Konzentration der Lösung; oder aber: „Die molekulare Leitfähigkeit alkoholisch-wässeriger Lösungen lässt sich aus derjenigen der äquivalenten wässerigen herleiten durch Multiplikation mit einem Faktor F, der für jeden Alkoholgehalt konstant ist.

In folgender Tabelle sind die Werthe von F für mehrere Salze und verschiedene Konzentrationen enthalten: die Indices geben an, auf welchen Alkoholgehalt (in Volumprozenten) F sich bezieht.

	F_{10}	F_{20}	F_{30}	F_{40}	F_{50}
KJ (18°)	—	0,57	—	0,37	—
KJ (25°)	0,73	0,57	0,47	0,40	0,35
KCl (25°)	0,73	0,57	0,47	0,40	0,35
NaCl (25°)	0,75	0,59	0,49	0,41	0,37
HCl (25°)	0,75	0,60	0,48	0,40	0,32
$C_2H_3O_2Na$ (18°)	—	—	—	—	0,36

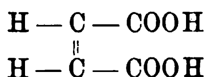
Das heisst, bei den hier untersuchten Körpern hat der Zusatz des Alkohols einen konstanten Einfluss auf die molekulare Leitfähigkeit. Auch scheint die Temperatur keinen Einfluss zu haben. — Man kann also die Grenzwerte der Leitfähigkeiten, die ja der experimentellen Ermittlung wegen der grossen Widerstände schwer zugänglich sind, jetzt durch Multiplikation des Grenzwertes der betreffenden Substanz in Wasser mit dem an konzentrirteren Lösungen zu ermittelnden Faktor F finden. Man kann leicht sehen, dass der Dissociationsgrad, der ja gleich dem Quotienten μ_v / μ_∞ sich berechnet, für Wasser und alkoholisch-wässerige Lösungen (bis 60 Volumprozent Alkohol) derselbe sein müsste. Dies steht aber im Widerspruch mit Versuchen von Kablukow und Zacconi (Ref. d. Berl. Ber. **25**. 499, 1892), die zeigen, dass ein Zusatz von Alkohol die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers in wässeriger Lösung durch HCl bedeutend verringert, wie auch mit den Versuchen des Verf., die demnächst veröffentlicht werden sollen, und scheint demnach die früher angesichts der Abweichungen bei wässerigen Lösungen der Neutralsalze, Säuren und Basen von dem Verdünnungsgesetz aufgestellte Vermuthung, dass aus bisher unbekannten Gründen das elektrische Leitvermögen nicht überall ein genaues Maass für den Dissociationsgrad wäre, eine Bestätigung zu finden.

Ueber die stufenweise Dissociation zweibasischer organischer Säuren betitelt sich eine ausgedehnte Arbeit von A. Smith.[1]

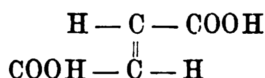
---

1) Zeitschr. physik. Chem. **25**. 144—177.

Bei schwachen zweibasischen Säuren findet nur Abspaltung des einen H-Atoms statt, bei stärkeren Säuren lässt sich, nachdem die Ionisation des ersten H-Atoms einen bestimmten Prozentsatz überschritten hat (meist ca. 50 %), an dem Ansteigen der Dissociationskonstanten eine Abspaltung des zweiten H-Atoms erkennen. Ueber letztere hat Noyes den von Ostwald aufgestellten Satz: „Je näher sich am zweiwerthigen Ion die Ladungen liegen, um so schwerer wird sich dieses bilden, um so geringere Tendenz wird somit das zweite H-Atom haben sich abzuspalten“, durch zwei weitere Sätze ergänzt: „Die Dissociationskonstante einer zweibasischen Säure ist um so grösser, und die Dissociationskonstante ihres sauren Salzes ist um so kleiner, je näher die zwei Karboxyle einander sind“, und „Die Einführung neuer Gruppen in eine zweibasische Säure beeinflusst die Dissociationskonstante der Säure und ihres sauren Salzes in dem gleichen Sinne“. So ist z. B. die Dissociationskonstante der Maleïnsäure



gleich 0,0117, während die der Fumarsäure



nur 0,00093 beträgt; bei ersterer bleibt sie konstant, bis zu Verdünnungen, bei denen die Ionisation des ersten H-Atoms schon 92% erreicht, d. h. das zweite H-Atom betheiligt sich nicht, während bei der Fumarsäure die Konstante ansteigt, wenn das erste H-Atom zu 50% ionisirt ist. Die Prüfung dieser Sätze ist Gegenstand der Arbeit. — Zur Bestimmung der Menge der Wasserstoffionen wurde die invertirende Wirkung derselben auf Rohrzucker benutzt. Die Tower'sche Methode mit Mangansuperoxydelektroden zeigte sich gänzlich unbrauchbar, und ein Versuch zur Messung der H-Ionenkonzentrationen mittels Potentialbestimmungen von Wasserstoffelektroden scheiterte daran, dass ungesättigte Karbonsäuren durch den von den Elektroden okkludierten Wasserstoff reduzirt wurden, worüber eine eingehende Untersuchung folgen soll. Die Inversionsmethode kam bei 100° zur Anwendung, um die wegen der geringen Mengen der invertirenden H-Ionen bei Zimmertemperatur ausserordentlich langsam verlaufende Reaktion zu beschleunigen. Der Verlauf derselben wurde polarimetrisch (bei 25°) verfolgt. Zunächst traten bei dieser Methode Komplikationen ein, da bei 100° der Rohr-

zucker schon ohne Säurezusatz invertirt wird, und ein Versuch, diese Inversion messend zu verfolgen, wegen des ganz unregelmässigen Verlaufs derselben misslang. Diese auffallende Erscheinung kann weder durch die Wirkung der H-Ionen des Wassers (weil zu bedeutend), noch durch Einwirkung etwa entstandener Laevulinsäure (weil zu gering) gedeutet werden. Zusatz von saurem bernsteinsaurem Na giebt eine sehr gute Konstante der Inversion, schützt also den Rohrzucker vor der Einwirkung des Wassers, ebenso neutrales Natriumsuccinat und Natriumkarbonat. Andere Neutralsalze, wie KCl und Na_2SO_4, invertiren stark und unregelmässig, und zwar um so stärker, je stärker ihre Säuren sind. Eine einwandfreie Deutung dieser Erscheinungen konnte Verf. nicht finden. Die erwähnte Schutzwirkung der sauren Salze macht jedoch die Inversionsmethode bei 100° brauchbar.

Verf. stellt ferner Beobachtungen an über die die Inversionskraft der Säuren erhöhende Anwesenheit von undissociirten Salzen, deren Ausführung hier zu weit führen würde. Es sei hier nur erwähnt, dass genaue Proportionalität zwischen Inversionsgeschwindigkeit und H-Ionenmenge erst dann eintritt, wenn die Säure völlig dissociirt ist. Als Proportionalitätskonstante wurde (nach Messungen mit Salzsäure) 16,00 gewählt, d. h. die Dissociationsgrade (m) sind durch Division der Inversionskonstanten mit 16 berechnet. Umseitig stehende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse. $k \times 10^6$ sind die nach der Leitfähigkeitsmethode bestimmten Dissociationskonstanten der freien Säuren (mit * sind die vom Verf. selbst gemachten Bestimmungen gekennzeichnet). 100 m sind die prozentischen Wasserstoffdissociationen.

Aus der Dissociationskonstante k des ersten Wasserstoffatoms, der molekularen Konzentration $a = 1/v$ und m, ergiebt sich die Noyes'sche H-Dissociationskonstante s des sauren Salzes nach der Formel $s = (k + a)am^2/k$. Ist m grösser als 1%, so ist s nach der Formel berechnet:

$$s = \frac{(k + a + H)H^2}{k(a - H)},$$

wo H die molekulare Konzentration der H-Ionen bedeutet. Die Leitfähigkeiten sind für alle Säuren in Tabellen zusammengestellt, doch lassen sie sich leider nicht in eine Tabelle zusammenfassen, da sie bei verschiedenen Verdünnungen gemessen sind, und muss daher ihretwegen auf das Original verwiesen werden. μ_∞ ist für sämmtliche Säuren nahe $350 \cdot 10^{-8}$.

Säure	$k \times 10^6$	Saures Salz ($v = 128$)		
		Prozente H-Dissociation 100 m	Grammmoleküle H-Ionen in 10000 Liter	$s \times 10^6$
Malonsäure	1580	0,50	0,31	1,0
Bernsteinsäure	66,5	0,159	0,12	2,3
Glutarsäure	* 47,3	0,143	0,11	2,7
Adipinsäure	* 37,6	0,122	0,095	2,4
Normale Pimelinsäure	* 32,3	0,116	0,091	2,6
Korksäure	* 29,9	0,111	0,087	2,5
Azelaïnsäure	* 25,3	0,105	0,082	2,7
Sebacinsäure	* 23,8	0,10	0,078	2,6
α-α-Trimethylendicarbonsäure	*21400	0,34	0,27	0,12
Dipropylmalonsäure	*11200	0,198	0,16	0,05
Diäthylmalonsäure	7400	0,338	0,26	0,18
Methylbenzylmalonsäure	* 2660	0,20	0,16	0,12
β-Benzoylisobernsteinsäure	* 2500	0,38	0,29	0,47
Methyläthylmalonsäure	1610	0,193	0,15	0,17
Benzylmalonsäure	1510	0,32	0,25	0,49
Aethylmalonsäure	1270	0,31	0,24	0,54
Isopropylmalonsäure	1270	0,25	0,20	0,35
Heptylmalonsäure	* 1020	0,30	0,23	0,61
Oktylmalonsäure	* 950	0,30	0,23	0,65
Methylmalonsäure	860	0,31	0,24	0,76
α-α-Tetramethylendicarbonsäure	* 800	0,19	0,15	0,30
Dimethylmalonsäure	760	0,189	0,15	0,31
Weinsäure	970	2,80	2,19	59
Aepfelsäure	399	0,72	0,56	8,3
p-Aethylallylbernsteinsäure	269	0,31	0,24	2,3
Fum. Dimethylbernsteinsäure	191	0,198	0,15	1,3
Mal. Dimethylbernsteinsäure	123	0,103	0,080	0,53
α-β-Pentamethylendicarbonsäure	* 113	0,082	0,064	0,37
Propylbernsteinsäure	88,6	0,131	0,102	1,20
Aethylbernsteinsäure	85	0,135	0,105	1,3
Methylbernsteinsäure	86	0,147	0,115	1,6
Fum. α-α-Dimethylglutarsäure	58	0,118	0,092	1,5
Mal. α-α-Dimethylglutarsäure	52	0,117	0,091	1,6
Fum. α-α-Dimethyladipinsäure	42	0,108	0,084	1,7
Mal. α-α-Dimethyladipinsäure	42	0,108	0,084	1,7
Methylphenylitakonsäure	236	0,152	0,119	0,62
Itakonsäure	* 151	0,237	0,185	2,3
Methyläthylitakonsäure	* 150	0,105	0,082	0,46
Terakonsäure (Dimethylitakonsäure)	* 140	0,102	0,086	0,46
Fumarsäure	930	1,52	1,19	18,0
Maleïnsäure	11700	0,55	0,43	0,39
Mesakonsäure	790	0,896	0,70	6,8
Citrakonsäure	3400	0,306	0,24	0,24

Säure	$k \times 10^6$	Saures Salz ($v = 128$)		
		Prozente *H*-Dissociation 100 *m*	Gramm-moleküle *H*-Ionen in 10000 Liter	$s \times 10^6$
o-Phtalsäure	1210	0,536	0,42	1,7
$\Delta^{2,6}$-Dihydrophtalsäure	* 165	0,177	0,14	1,2
Δ^{2}-Tetrahydrophtalsäure	* 76	0,063	0,049	0,32
Oxyterephtalsäure	*2500	2,5	1,95	21
Δ^{1}-Tetrahydroterephtalsäure	* 50	0,15	0,12	2,8
Trans-Hexahydroterephtalsäure	* 45,6	0,135	0,105	2,5
Cis-Hexahydroterephtalsäure	* 29,7	0,12	0,094	3,0
Δ-β-γ-Hydromukonsäure (labil)	* 102	0,295	0,23	5,3
Δ-α-β-Hydromukonsäure (stabil)	* 175	0,47	—	7,9
Acetylendicarbonsäure	{sehr stark (H_2SO_4)}	19	15	—
β-Oxycamphoronsäure	6500	2,16	1,7	8,4
α-Oxycamphoronsäure	3200	1,52	1,2	6,5
Camphoronsäure	175	0,483	0,38	8,3 (?)
i-Camphersäure	22,9	0,052	0,041	0,72
d-Camphersäure	22,9	0,052	0,041	0,72
l-Camphersäure	22,9	0,051	0,040	0,70
Mesocamphersäure	18,7	0,045	0,035	0,66
l-Isocamphersäure	17,4	0,041	0,032	0,59
Citronensäure	820			
„ Zweites *H*-Atom		1,92	1,50	{$k_2 \times 10^6$ 32}
„ Drittes *H*-Atom		0,060	0,047	{$k_3 \times 10^6$ 0,70}

Es bestätigt sich der Ostwald'sche Satz, dass das zweite *H*-Atom um so stärker, das erste um so schwächer ist, je näher sich die Karboxylgruppen liegen. Bei der Oxalsäurereihe (Malonsäure u. ff.) sind die Dissociationskonstanten bei den höheren Homologen untereinander gleich, d. h. die Karboxylgruppen liegen sich schon so entfernt, dass sie keinen Einfluss mehr aufeinander ausüben. Am deutlichsten tritt der Einfluss der Entfernung bei den Isomeren auf, z. B. Fumarsäure und Maleïnsäure. Ferner ist das zweite Wasserstoffatom einer substituierten Säure schwächer als das der Muttersubstanz (nur Hydroxyl ruft eine Erhöhung hervor), und zwar ist die Konstante *s* um so kleiner, je grösser die Konstante *k* des ersten *H*-Atoms ist, d. h. der Einfluss der Substituenten auf die Dissociation der beiden Wasserstoffatome äussert sich in umgekehrtem Sinne. Dies gilt aber nur für analoge Substituenten. Verf. betont, dass die Ermittlung der Konstanten beider *H*-Atome ein wichtiges Kriterium für die Konstitution werden kann.

Die Affinitätskonstanten von Dihydroxymaleïn-, Dihydroxyfumar-, Dihydroxywein- und Tartronsäuren wurden von S. Skinner[1] aus der Formel

$$k = \frac{m^2}{(1 - m)\, v}$$

berechnet, worin m der Dissociationsgrad (aus den nach der Kohlrausch'schen Methode gemessenen Leitfähigkeiten) und v die Liter Wasser bedeuten, in denen ein Mol der Säure gelöst ist. Da bei den bei den Versuchen herrschenden Temperaturen die Säuren zum Theil sich mit Wasser zersetzen (z. B. die Dihydroxymaleïnsäure in Kohlensäure und Glycolaldehyd), wurden die Leitfähigkeiten zu verschiedenen Zeiten gemessen und daraus diejenige gleich nach der Auflösung in Wasser extrapoliert. Bei niederen Temperaturen trat die Zersetzung in geringerem Maasse ein.

Die Dihydroxymaleïnsäure $(COHCOOH)_2 + 2\,H_2O$ ist bei geringeren Verdünnungen dissociiert in $\overset{+}{H} + COOH(\overset{-}{C}OH)_2COO$ und bei grösseren Verdünnungen in $2\,\overset{+}{H} + 2(CO\overset{-}{H}COO)$, wo dann die Affinitätskonstante nach der Formel $k = \frac{m^3}{(m - 1)\, v^3}$ berechnet werden müsste ($K = 100\, k$).

v	μ_v	m	k	K mittel
64	298,4	0,838	0,0694	7,2
128	325	0,913	0,075	
∞	356	—	—	

Da Glycolaldehyd wenig leitet, wächst der Widerstand mit der Zeit, und zwar linear, so lange die Säure nur in zwei Ionen zerfallen ist. Sind nämlich die Konzentrationen der Ionen COOH·COH:COH·COO und H gleich y_- resp. y_+, und schreibt man dem Wasserstoff katalytische Einwirkung für den Zerfall zu, so ist $\frac{\Delta y_-}{\Delta t} = -c \cdot y_- \cdot y_+$ (c ist eine Konstante, t die Zeit). Da $y_- = y_+$ ist, so ist (integrirt)

$$\frac{1}{y} = \text{konst.} + c\,t;$$

ferner ist μ proportional y, also auch μ umgekehrt proportional (konst. $+ ct$), so lange die Säure nur in zwei Ionen zerfallen ist. — Die β-Dihydroxyfumarsäure $C_4H_4O_6 + 2\,H_2O$ hat bei $v = 64$ die

1) Journ. of chem. Soc. Lond. 73/74, II. 383—490.

Leitfähigkeit 306; m ist = 0,860 (μ_∞ = 356) und K = 8,2 (unsicher!). Dihydroxyweinsäure zerfällt schnell. μ_∞ = 354, K = 1,24.

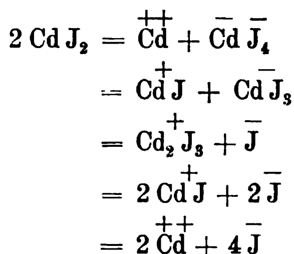
Tartronsäure $CHOH(COOH)_2$.

v	μ_∞	m	k
11,08	74,8	0,209	0,00502
22,16	101,8	0,284	0,00510
44,32	132,0	0,3688	0,00487
88,64	167,5	0,468	0,00464
∞	358	—	—

Das Mittel für k ist 0,5.

Der Vergleich mit anderen von Ostwald gemessenen Säuren ergiebt: Wachsthum der Konstanten mit Einführung von Hydroxylgruppen; grössere Konstante für niedere Homologe zweibasischer Säuren; grössere Konstante der ungesättigten Säuren im Vergleich zu ihren gesättigten Homologen. —

Ein besonderes Interesse nimmt die Konstitution der 1×2-werthigen Salze in Lösungen in Anspruch, weil hier in erhöhtem Maasse die Unterschiede zwischen den aus Leitfähigkeits- und den aus Gefrierpunktsmessungen ermittelten Werthen für den Dissociationsgrad auftreten, die wohl hier und da in der Polemik gegen die neueren Theorien der Lösungen benutzt worden sind. Aehnliche Unterschiede zeigen sich auch besonders bei den 2×2-werthigen Salzen schwacher Basen oder Säuren. So zeigt Magnesiumsulfat eine ganz besonders kleine, während die Chloride zweiwerthiger Metalle vielfach unerwartet grosse Gefrierpunktserniedrigung zeigen. Abgesehen von der stufenweisen Dissociation der 1×2-werthigen Salze, wird der Einfachheit der Erscheinungen bei den verschiedenen Messungsmethoden, besonders bei Salzen schwacher Säuren und Basen durch eine mehr oder weniger starke hydrolytische Dissociation Abbruch gethan werden, und zwar derart, dass durch sie bald eine Erhöhung, bald eine Erniedrigung der Leitfähigkeiten gegenüber der normalen, unter der Annahme einfacher elektrolytischer Dissociation erwarteten Leitfähigkeit veranlasst werden kann. Hierzu liefert die weiter unten besprochene Arbeit von Fernau ein hübsches Beispiel. — Die stufenweise Dissociation kann ebenfalls zu grossen Anomalien Anlass geben, insbesondere wenn die Ionen auch noch das Bestreben zur Bildung komplexer Verbindungen zeigen. Um ein Beispiel zu wählen, würden die nach Hittorf's Messungen durch Anomalie in Bezug auf die Ueberführungszahlen ausgezeichneten Cadmiumhalogene, z. B. CdJ_2 folgende Dissociationsstufen aufweisen können:



$$
\begin{aligned}
2\,CdJ_2 &= \overset{++}{Cd} + \overline{\overline{CdJ_4}} \\
&= \overset{+}{CdJ} + \overset{-}{CdJ_3} \\
&= \overset{+}{Cd_2J_3} + \overset{-}{J} \\
&= 2\,\overset{+}{CdJ} + 2\,\overset{-}{J} \\
&= 2\,\overset{++}{Cd} + 4\,\overset{-}{J}
\end{aligned}
$$

In den ersteren drei Stufen werden aus zwei Molekülen nur zwei Ionen gebildet, d. h. die Dissociation hat keinen Einfluss auf den osmotischen Druck, also auch nicht auf die Gefrierpunktserniedrigung, wohl aber auf die Leitfähigkeit, bei der vierten Stufe bilden sich 4, bei der fünften 6 Ionen; bei ganz verdünnten Lösungen müssen die Anomalien zum grossen Theil verschwinden, wie die Ueberführungsmessungen Kümmell's (s. w. u.) auch experimentell nachgewiesen haben. Kommt nun noch eine hydrolytische Spaltung hinzu, so kann durch die Bildung z. B. von HJ die Leitfähigkeit wegen der grossen Wanderungsgeschwindigkeit des H ganz enorm anomal beeinflusst werden.

Um diese Verhältnisse genauer zu prüfen, wird man für die einzelnen Salze Spezialuntersuchungen vornehmen müssen, da sich mit dem geringen bis jetzt vorliegenden Beobachtungsmaterial noch nicht mit Sicherheit generalisiren lässt.

Einen Beitrag zu dieser Aufgabe lieferte zunächst P. Calame[1] durch die Arbeit: Ueber die Dissociation mehrwerthiger Salze. Von verschiedenen Salzen organischer Säuren wurden die Gefrierpunktserniedrigungen gemessen, und der daraus gefundene Dissociationsgrad mit dem aus der Leitfähigkeit berechneten verglichen. Die Leitfähigkeiten wurden, soweit sie noch nicht gemessen waren, nach der Kohlrausch'schen Methode ermittelt. In den folgenden Leitfähigkeitstabellen ist v die Verdünnung Liter auf 1 g Aequivalent, λ die Leitfähigkeit bei 25° und α der Dissociationsgrad $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$. λ_∞ wurde aus folgenden Beweglichkeiten berechnet; $\frac{1}{2}$ Sr = 64, $\frac{1}{2}$ Cu = 59, $\frac{1}{2}$ Zn = 54, $\frac{1}{2}$ Mg = 58, Aepfelsäure = 57,6, Fumarsäure = 58,9, Maleïnsäure = 59,6, Essigsäure = 38,3 bei 25°.

	v	λ	α
Maleïnsaures Zink	4,64	24,9	0,22
$\frac{1}{2}$ Zn $(C_4H_2O_4)$	9,28	28,7	0,25
$\lambda_\infty = 113,6$	18,55	35,0	0,31

1) Diss. Leipzig 1898; Zeitschr. phys. Chem. **27**. 401—420.

	v	λ	α
Maleïnsaures Zink	37,10	40,7	0,36
	74,2	49,6	0,44
	148,4	58,0	0,51
	296,8	68,4	0,60
	593	77,8	0,69
	1187	87,9	0,77
	2374	96,9	0,85
	4748	104,4	0,92
Maleïnsaures Magnesium	2,59	28,8	0,24
$\frac{1}{2}$ $Mg(C_4H_2O_4)$	5,18	35,0	0,30
$\lambda_\infty = 117{,}6$	10,36	41,3	0,35
	20,7	48,3	0,41
	41,4	56,8	0,48
	82,8	65,6	0,56
Fumarsaures Magnesium	2,5	40,0	0,34
$\frac{1}{2}$ $Mg(C_4H_2O_4)$	5,0	47,9	0,41
$\lambda_\infty = 116{,}9$	10	55,1	0,47
	20	62,0	0,52
	40	70,4	0,60
	80	76,6	0,65
	160	83,7	0,72
Aepfelsaures Kupfer	2,314	3,4	0,03
$\frac{1}{2}$ $Cu(C_4H_4O_5)$	4,628	4,5	0,04
$\lambda_\infty = 116{,}6$	9,26	5,9	0,05
	18,52	7,5	0,06
	37	9,3	0,08
	74	11,4	0,10
	148	13,9	0,12
	296	17,2	0,15
	592	21,8	0,19
Strontiumacetat	2	42,6	0,42
$\frac{1}{2}$ $Sr(C_2H_3O_2)_2$	4	51,9	0,51
	8	59,9	0,59
	16	65,6	0,65
	32	70,8	0,70
	64	76,1	0,75
	128	80,1	0,79
	256	85,2	0,84
	512	89,9	0,88
	1024	97,1	0,96

Weitere ausgedehnte Tabellen enthalten die Werthe für das Verhältniss der aus den Messungen von Gefrierpunktserniedrigungen berechneten Anzahl Mole pro Liter zu der Anzahl derjenigen Mole, die in Lösung sein würden, wenn keine Dissociation vorhanden wäre, verglichen mit den analogen aus den Leitfähigkeiten gewonnenen Zahlen bei verschiedenen Konzentrationen, und zwar für

Sr-, Ba-, Ca-, Mg-, Zn-, und Cu-Formiat,
Sr-, Ba-, Ca-, Ni-, Co-, Zn-, Cd-, Cu-, Pb-Acetat,
Ba-, Cu-Propionat, Cu-Butyrat,
Ca-, Cu-Laktat, Ba-, Ca-Salicylat,
Mg-, Zn-Maleïnat, Mg-Fumarat und
Mg-, Cu-Malat.

Um diese Messungen für solche Salze zu ergänzen, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit Gefrierpunktsbestimmungen erschweren, wurde durch Ermittelung der elektromotorischen Kraft von Kupfer gegen $^1/_{10}$ norm. Lösungen von Kupfermalat, Kupfercitrat, salicylsaures Kupfer, glycerinsaures Kupfer nach der Nernst'schen Formel die Konzentration der Kupferionen in diesen Lösungen berechnet.

Aus allen diesen Messungen lässt sich Folgendes schliessen. Innerhalb der einzelnen nach den Anionen geordneten Gruppen ist die Reihenfolge der Kationen dieselbe, wenn man sie nach der Grösse des Dissociationsgrades aufzählt; doch nicht für alle Konzentrationen; die Dissociationskurven von Zinkformiat, Zinkacetat und essigsaurem Blei steigen z. B. sehr steil an und durchschneiden andere Kurven. Die Acetate der Erdalkalien verhalten sich insofern abnorm, als bei grossen Konzentrationen der Werth grösser ist als bei mittleren Konzentrationen. Im Allgemeinen ergiebt die Gefriermethode grössere Werthe als die Leitfähigkeitsmethode für 1×2 werthige Salze, aber auch für Zinkmaleïnat, Magnesiummaleïnat und Magnesiumfumarat. Magnesiumfumarat ist stärker dissociirt als das Maleïnat, während die Säuren sich umgekehrt verhalten. Das Kupfermalat tritt vermuthlich in Doppelmolekülen auf, weil sich unter dieser Annahme die aus Gefrierpunkt und aus den Potentialmessungen bestimmten Werthe für die Dissociation gleich ergeben. Aehnlich verhalten sich Kupfercitrat und Kupferglycerinat, während Kupfersalicylat und milchsaures Kupfer keine komplexen Moleküle bilden.

H. F. Fernau:[1] Studien über die Konstitution der Bleisalze in wässerigen Lösungen. Die Arbeit ist deshalb von be-

---

1) Diss. Göttingen 1898; Ztschr. anorg. Chem. **17**. 327—354.

sonderem Interesse, weil sie für die Theorie des Bleiakkumulators Schlüsse zu ziehen gestattet. Zu seinen Versuchen benutzte Verf. $PbCl_2$, da $Pb(NO_3)_2$ wegen der Nebenreaktionen, die das Ion $\bar{NO_3}$ bei der Elektrolyse leicht eingeht, keinen klaren Einblick in die Konstitutionsverhältnisse gestattet, und $PbSO_4$ zu schwer löslich ist. Zunächst wurden Gefrierpunktserniedrigungen beobachtet, um die Anzahl von Molekülen, die ein $PbCl_2$-Molekül bei der Dissociation in verschieden konzentrirten Lösungen liefert, daraus zu berechnen. Geht man von der Formel

$$M = E\frac{m}{t}$$

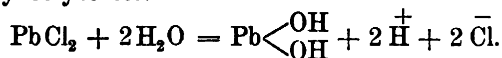
aus, worin M das mittlere Molekulargewicht der in Lösung befindlichen Ionen und Moleküle bedeutet, t die beobachtete und E die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, m die Anzahl Gramm die in 100 g des Lösungsmittels gelöst sind, so sind $n = \frac{277{,}8}{M}$ die Anzahl Moleküle, in die ein $PbCl_2$-Molekül sich dissociirt. Nach der einfachsten Dissociationsgleichung $PbCl_2 = \overset{++}{Pb} + 2\overset{-}{Cl}$ sollte $n = 3$ sein.

Normalgeh.	$\frac{1}{1152}$	$\frac{1}{288}$	$\frac{1}{180}$	$\frac{1}{90}$	$\frac{1}{72}$
n	4,86	4,27	3,34	3,24	2,82

In den konzentrirteren untersuchten Lösungen findet sich also schon ein sehr weitgehender Dissociationsgrad nach obiger Formel, und es scheint, dass bei höheren Verdünnungen ein weiteres Anwachsen der Molekülzahl durch theilweise Hydrolyse stattfindet. Die Leitfähigkeit des $\frac{1}{2}$ $PbCl_2$ ist nach Messungen des Verf. bei 25°

v	18	36	72	144	288	576	1152
$\lambda\,10^{-7}$	81,6	91,6	103,3	111,1	113,4	117,3	121,9

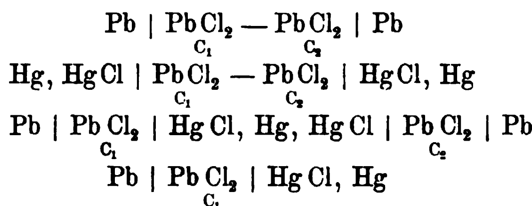
d. h., die Leitfähigkeit steigt in diesem Intervall um 49,4 %, während diejenigen von anderen Chloriden, $\frac{1}{2}$ $BaCl_2$ und $\frac{1}{2}$ $ZnCl_2$ in demselben Intervall etwa um 22 % steigen. Es ist also wahrscheinlich, dass bei dem Bleisalz mit höheren Verdünnungen Ionen mit im Vergleich zu den anderen sehr grosser Wanderungsgeschwindigkeit auftreten und das können nur OH und H sein. Die wahrscheinliche, nach einer Ueberschlagsrechnung für die Verdünnung 1152 zu etwa 5 % gefundene Hydrolyse ist:



$$PbCl_2 + 2H_2O = Pb\langle{}^{OH}_{OH} + 2\overset{+}{H} + 2\overset{-}{Cl}.$$

Die daraus resultirende Folgerung, dass Zusatz von Säure diese Hydrolyse zurückdrängen und demgemäss die abnorme Leitfähigkeits-

erhöhung verschwinden lassen muss, wurde thatsächlich an $Pb(NO_3)_2 + HNO_3$ bestätigt gefunden. Versuche über Löslichkeits-Erniedrigungen blieben erfolglos, da sich durch Zusatz von $Pb(NO_3)_2$ die Löslichkeit des $PbCl_2$ erhöht statt erniedrigt, was durch Bildung von Doppelverbindungen erklärt werden muss. Zur weiteren Erforschung der vorliegenden Verhältnisse wurden die elektromotorischen Kräfte von Bleiamalgam- und Chlorelektroden gegen Lösungen verschiedener Konzentration gemessen, und zwar die Ketten:



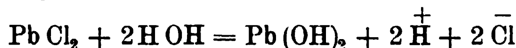
$$Pb \mid \underset{c_1}{PbCl_2} - \underset{c_2}{PbCl_2} \mid Pb$$

$$Hg, HgCl \mid \underset{c_1}{PbCl_2} - \underset{c_2}{PbCl_2} \mid HgCl, Hg$$

$$Pb \mid \underset{c_1}{PbCl_2} \mid HgCl, Hg, HgCl \mid \underset{c_2}{PbCl_2} \mid Pb$$

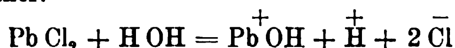
$$Pb \mid \underset{c_1}{PbCl_2} \mid HgCl, Hg$$

Es zeigte sich, dass bei einem Unterschied von c_1 und c_2 um das Vierfache die elektromotorischen Kräfte grösser werden je verdünntere Lösungen man benutzt; eine Verkleinerung derselben wäre wegen des steigenden Dissociationsgrades zu erwarten gewesen, und kann man aus der Vergrösserung schliessen, dass mit steigender Verdünnung immer mehr Pb-Ionen, wie auch Cl-Ionen verschwinden. Zusatz von KNO_3, noch mehr Zusatz von HNO_3 wirkte dieser Unregelmässigkeit entgegen. Das Verschwinden der Chlorionen lässt sich aber nicht durch Annahme der hydrolytischen Dissociation allein nach der Formel:



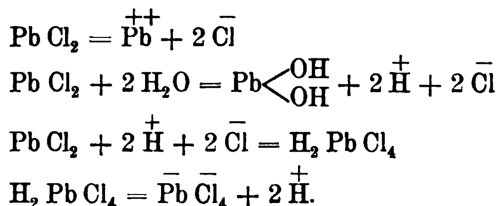
$$PbCl_2 + 2\,HOH = Pb(OH)_2 + 2\,\overset{+}{H} + 2\,\overset{-}{Cl}$$

oder der Formel:



$$PbCl_2 + HOH = \overset{+}{Pb}OH + \overset{+}{H} + 2\,\overset{-}{Cl}$$

erklären. Andererseits ist das anomale Ansteigen der Leitfähigkeit ein Beweis, dass Wasserstoffionen bei dem wirklich vorhandenen Dissociationsvorgang entstehen. Verf. schliesst daraus, dass unter Bildung der Bleisäure der Vorgang nach folgenden Formeln verläuft:



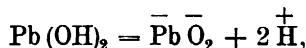
$$PbCl_2 = \overset{++}{Pb} + 2\,\overset{-}{Cl}$$

$$PbCl_2 + 2\,H_2O = Pb{<}^{OH}_{OH} + 2\,\overset{+}{H} + 2\,\overset{-}{Cl}$$

$$PbCl_2 + 2\,\overset{+}{H} + 2\,\overset{-}{Cl} = H_2PbCl_4$$

$$H_2PbCl_4 = \overset{-}{Pb}\,\overset{-}{Cl_4} + 2\,\overset{+}{H}.$$

Eine Dissociation nach der Gleichung:



$$Pb(OH)_2 = \overset{-}{Pb}\,\overset{-}{O_2} + 2\,\overset{+}{H},$$

somit auch das Auftreten von PbO_2-Ionen kann nur sehr gering sein, weil $Pb(OH_2)$ alkalisch reagirt, d. h. OH-Ionen bildet, die aber in der Lösung nach dem Massenwirkungsgesetz nur vorhanden sein können, wie es der Dissociationsgleichung des Wassers $[H][OH] = konst.$ entspricht.

Ueber die Ursachen der dissociirenden Kraft der Lösungsmittel stellt J. W. Brühl[1] eine Betrachtung an. Verf. hat früher einen Zusammenhang zwischen der dissociirenden Kraft mit dem Sauerstoffgehalt eines Lösungsmittels konstatirt; je reicher dasselbe an Sauerstoff ist, desto grösser ist die dissociirende Kraft, jedoch findet keine Proportionalität statt. Da zugleich die sauerstoffhaltigeren Verbindungen Neigung zur Polymerisation zeigen, so schreibt er denselben unvollständig beanspruchte Valenzen zu, die sich in der Scheidung der Ionen und Molekularaggregate, sowie Verhinderung der Wiedervereinigung bethätigen und die Polymerisation veranlassen. Auf Grund neuerer Untersuchungen, die grosse dissociirende Kraft von stickstoffhaltigen Substanzen erwiesen haben, erweitert er die Hypothese dahin, dass auch andere Elemente, die in verschiedener Werthigkeit auftreten, in gleicher Weise wirken, vor Allem der Stickstoff; so z. B. besitzen dissociirende Kraft: Ammoniak, Aceto-, Propio- und Butyronitril, Nitroäthan, Anilin, ferner wahrscheinlich Hydrazin, Blausäure, Phosphor und Arsen in den Trichlorüren u. s. w. Allein aber genügt die durch die Struktur gekennzeichnete Disponibilität der Valenzen nicht, sondern es ist eine bestimmte Art der Valenzen erforderlich. Schwefel im Schwefelkohlenstoff, sowie der Kohlenstoff der ungesättigten Kohlenwasserstoffe bewirken keine dissociirende Kraft, obwohl sie stark polymerisirt sind, wie überhaupt der Kohlenstoff in dieser Beziehung wenig wirksam ist.

Spezielle Leitfähigkeitsmessungen.

Im Zusammenhang mit der am Schluss vorigen Unterkapitels besprochenen Arbeit steht die Arbeit von P. Dutoit und L. Friderich:[2] Ueber die Leitfähigkeit von Elektrolyten in organischen Lösungsmitteln. Die von Dutoit und Aston aufgestellte Theorie, dass nur solche Lösungsmittel dissociirende Kraft besitzen, die polymerisirt sind, wurde durch Messungen an Aceton, Acetophenon, Acetonitril, Propionitril und Butyronitril einer weiteren Prüfung unterzogen, indem die Leitfähigkeiten verschiedener Salze in diesen

1) Ztschr. phys. Chem. **27**. 319—322.
2) Bull. de soc. chim. Paris (3) **19**. 321—337.

Lösungsmitteln, ihr Associationsgrad, Dichte, und, weil die Leitfähigkeit von der Viskosität abhängt, auch diese gemessen wurde. Die Leitfähigkeiten wurden nach der Kohlrausch'schen Methode, die Viskosität nach Ostwald und der Associationsgrad nach Ramsay und Shields ermittelt.

In folgenden Tabellen bedeutet η den Zähigkeitskoeffizient, t Temperatur, x Associationskoeffizient, v das Volumen der Lösung, welches ein Mol des Salzes enthält, und μ die molekulare Leitfähigkeit. Sämmtliche Zahlen sind auf 25° bezogen, wo nichts Anderes gesagt ist. Zunächst seien hier die von den Verf. neu bestimmten Leitfähigkeiten wiedergegeben.

Acetophenon.

	v	μ $t = 25$	μ $t = 50$
NH_4CNS	30,7	3,5	4,6
	61,3	4,5	5,9
	112,7	5,8	7,7
CdJ_2	128,0	2,0	1,9
	256,0	2,1	2,1
$HgCl_2$	32,0	0,4	—

Acetonitril.

	t	v	μ
$AgNO_3$	25	8	54,5
	25	16	71,3
	25	32	87,9
	25	64	103,7
	25	128	118,3
	25	256	131,5
	25	286,8	138,3
	25	569,6	147,5
	25	1141,4	159,3
		∞	(160)
LiCl	25	38,5	18,8
	25	77,0	23,6
	25	153,3	30
NH_4CNS	25	16	57,2
	25	32	72,9
	25	44,4	78,0
	25	63,2	90,1
	25	88,4	97,2
	25	175,5	116,0
	25	350,8	136,0
	0,2	16	44,9
	0,2	32	57,3
	0,2	63,2	70,5
$C_6H_4OHCO_2Li$	25	95,1	13,8
	25	190,2	15,7
	25	378,3	16,7
NaJ	25	5,9	67,8
	25	11,7	83,6
	25	61,8	125,2
	25	114,9	130,4
	25	123,0	134,6
	25	133	137,4
	25	229,6	148,0
	25	266,4	148,9
	25	456,8	150,9
	0,5	61,8	97,9
	35,2	61,8	137,4
C_6H_5COOH	25	5,4	0,26
$HgCl_2$	25	23,2	7,3
	25	46,4	9,0
	25	92,6	11,9
CdJ_2	25	48,9	33,7
	25	107,8	34,6
	25	214,7	37,7
	0,2	107,8	34,5
	37,2	107,8	34,3
$Co(NO_3)_2$ 6 aq	25	30,8	24,6
	25	61,3	28,1
	1	61,3	25,2
$Co(NO_3)_2$ 2 aq	25	11,2	19,5
	25	22,3	21,2
	25	44,4	24,2
	1,2	22,3	17,2
	38,3	11,2	21,8

Propionitril.

	v	$t = 0{,}5$	μ $= 25$	$= 37$
$AgNO_3$	32	29,9	34,9	39,7
	63,7	37,9	46,0	50.3

Butyronitril.

	v	$t = 0{,}5$	$= 25$	$= 37$
$AgNO_3$	75,6	20,3	25,4	—
	150,4	25,7	32,1	34,8
NaJ	127,8	45,8	62,3	—
	254,3	—	62,2	70,5

Die Werthe für Viskosität η und Associationskoeffizient x sind (nur zum Theil eigene Beobachtungen der Verfasser):

	η	x
Aceton	0,0031	1,3
Acetonitril	0,0033	1,6
Propionitril	0,004	1,4
Methyläthylketon	0,0041	1,15
Methylpropylketon	0,0044	1,1
Methylalkohol	0,0055	3,4
Butyronitril	0,0056	1,25
Salpetersäure	0,0068	1,8
Wasser	0,0089	3,6
Aethylalkohol	0,011	2,7
Allylalkohol	0,0130	1,9
Ameisensäure	0,0162	3,7
Acetophenon	0,0180	1,05
Propylalkohol	0,020	2,30
Isopropylalkohol	0,021	2,9
Isobutylalkohol	0,034	1,9
Amylalkohol	0,0430	2,0
Glycerin	5,7400	1,8

Aus den Resultaten lassen sich folgende Schlüsse ziehen. Mit Unrecht werden wässerige Lösungen für am besten leitend gehalten. Es giebt Elektrolyte, die in anderen Lösungsmitteln weit besser leiten als in Wasser. Ganz ausserordentlich hoch sind die Leitfähigkeiten in Acetonitril; das hängt mit seiner geringen Viskosität und seinem verhältnissmässig hohen Polymerisationsgrad zusammen. Die Leitfähigkeiten einer gewissen Zahl binärer Elektrolyte, wie NaJ, CH_3COOAg u. s. w., verhalten sich wie in Wasser, sie streben mit steigernder Verdünnung einem Maximalwerth der molekularen Leitfähigkeit asymptotisch zu. — Für diese Elektrolyte sind die μ_∞ von gleicher Grössenordnung, und sie folgen dem Summationsgesetz von Kohlrausch. Die Temperaturkoeffizienten sind normal, d. h. von derselben Grössenordnung, für verschiedene Elektrolyte in verschiedenen Lösungsmitteln. — Die ternären Elektrolyte leiten schwach. Cadmiumjodid verhält sich sehr abnorm; die Molekularleitfähigkeit

ändert sich weder mit der Verdünnung noch mit der Temperatur sowohl in Acetonitril wie in Ketonen. — Organische Säuren leiten schwach. — NH_4CNS, $HgCl_2$, NaJ, LiCl, CdJ_2 haben in Aceton normales Molekulargewicht, gemessen nach der Siedemethode; diese Beobachtungen sind aber nicht in Widerspruch mit der Theorie der elektrolytischen Dissociation, was die Verf. später zu beweisen gedenken.

Aus alledem geht hervor, dass der Associationsgrad eines Lösungsmittels eine sehr wesentliche Rolle für die Leitfähigkeit der in ihm gelösten Elektrolyte spielt, dass aber auch die Zähigkeit die Wanderungsgeschwindigkeit beeinflusst. Wenn z. B. der Temperaturkoeffizient der Viskosität klein ist, ist es auch derjenige der elektrolytischen Leitfähigkeit und viceversa. Die Verf. stellen folgende Sätze auf: Die Werthe für μ_∞ für denselben Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln stehen in direkter Funktion mit dem Polymerisationsgrad, in umgekehrter mit dem Viskositätskoeffizienten des Lösungsmittels. Ferner: Die Leitfähigkeit eines Elektrolyten gelöst in einem nicht polymerisirten Lösungsmittel ist Null.

W. B. Davidson und A. Hantzsch[1] haben in ihren physikochemischen Untersuchungen über Diazoniumsalze, Diazoniumhydrate und normale Diazotate die schon früher gefundene Analogie mit Ammonium- bezw. Alkalisalzen noch weiter entwickelt. Schon früher hatten Hantzsch und seine Schüler gefunden, dass die Diazoniumnitrate und -chloride neutral reagiren und ebenso weitgehend elektrolytisch aber gar nicht hydrolytisch dissociirt sind, wie Kaliumnitrat oder Ammoniumchlorid; dass Diazoniumkarbonat wasserlöslich ist und alkalisch reagirt wie Alkalikarbonate; dass Diazoniumdoppelsalze von demselben Typus und denselben Eigenschaften wie die entsprechenden Alkalidoppelsalze existiren; dass Diazoniumtrihaloide dem Kaliumtrijodid und besonders den Caesium- und Tetramethylammoniumtrihaloiden entsprechen.

1. Verhalten von Diazonium- und Kaliumhaloiden gegen Halogenwasserstoffsäuren. Folgende Tabelle giebt zunächst die von Davidson bestimmten Leitfähigkeiten bei 0°, daneben die Leitfähigkeit der drei Halogenwasserstoffsäuren bei 25° und endlich die nach der Formel $\beta\,(0^\circ - 25^\circ) = \frac{\mu_{25} - \mu_0}{\mu_{25} \cdot 25}$ bestimmten Temperaturkoeffizienten.

1) Ber. deutsch. chem. Ges. **31**. 1612.

Substanz	v	μ_0	μ_{25}	β (0° — 25°)
H Cl	64	239,4	374	0,0144
H Br	64	244,2	377	0,0142
H J	64	241,3	377	0,0144
K Cl	32	70,8		
K Cl	32	70,6 (Wood)		
K Cl	64	72,6 (Wood)		
$C_6H_5N_2Cl$	32	54,1		
$C_6H_5N_2Cl$	64	55,7		
K Br	64	74,4		
$C_6H_5N_2Br$	64	58,9		

Folgende Tabelle giebt die Leitfähigkeit der Lösungen der Salze und der entsprechenden Säure (RX + HX) bei 0° und $v = 64$.

	μ gef.	μ ber. Salz + Säure	Dissociationsrückgang Einheiten	Prozente
KCl + H Cl	306,0	72,6 + 239,4 = 312,0	6,0	1,9
$C_6H_5N_2 \cdot Cl$ + H Cl	288,8	55,7 + 239,4 = 295,1	6,3	2,1
KBr + HBr	315,6	74,4 + 244,2 = 318,6	3,0	1,0
$C_6H_5N_2Br$ + HBr	297,0	58,9 + 244,2 = 303,0	6,1	2,0

Diazoniumhaloide erfahren also in wässeriger Lösung den gleichen, sehr geringen Rückgang der Dissociation wie Alkalihaloide.

2. Leitfähigkeit alkoholischer Lösungen. Zu den Bestimmungen wurde absoluter Alkohol von der spez. Leitfähigkeit $3{,}1 \cdot 10^{-7}$ verwendet. Es wurde gefunden:

$C_6H_5N_2Cl$ $v = 32$ $\mu_{0^\circ} = 13{,}6$
$v = 64$ $\mu_{0^\circ} = 15{,}7$

Aus den Völlmer'schen Leitfähigkeitsbestimmungen alkoholischer Lösungen von Alkalihaloiden bei verschiedenen höheren Temperaturen und aus dem daraus berechneten Temperaturkoeffizienten wurde die Leitfähigkeit dieser Lösungen bei 0° berechnet:

Li Cl $v = 60{,}5$ $\mu_0 = 13{,}5$
Na J $v = 27{,}0$ $\mu_0 = 15{,}4$
K J $v = 27{,}0$ $\mu_0 = 16{,}2$

Diazoniumhaloide erweisen sich also in alkoholischer Lösung gleich weit dissociirt wie die in Alkohol löslichen Alkalihaloide.

3. Wanderungsgeschwindigkeit des Diazoniums bei 25°. Dieselbe wurde aus Bestimmungen bei 1° und unter Zugrundelegung des aus der Leitfähigkeit bei 1° und 25° für die beständigen p-Bromdiazoniumsalze bestimmten Temperaturkoeffizienten β (1° bis 25°) = 0,0188 folgendermaassen berechnet:

Diazoniumchlorid $C_6H_5N_2 \cdot Cl$

v	μ_{1° (beob.)	μ_{25° (ber.)	μ_∞ (extrapol.)
32	56,9	103,7	117,7
1024	61,8	112,6	115,6
	$\Delta_{1^\circ} = 4,9$	$\Delta_{25^\circ} = 8,9$	Mittel 116,6

Diazoniumnitrat $C_6H_5N_2 \cdot NO_3$

v	μ_{1° (beob.)	μ_{25° (ber.)	μ_∞ (extrapol.)
32	52,2	95,1	109,1
64	54,4	99,1	110,1
128	56,6	103,1	111,0
256	57,4	104,6	110,6
512	58,4	106,4	110,4
1024	58,8	107,3	110,3

Hieraus ergiebt sich die Wanderungsgeschwindigkeit des Diazoniums bei 25°:

a) Aus Diazoniumchlorid $C_6H_5N_2 \cdot Cl - Cl = 116,6 - 70,2 = 46,4$

b) Aus Diazoniumnitrat $C_6H_5N_2 \cdot NO_3 - NO_3 = 110,2 - 65,1 = 45,1$

Mittel 45,7

Die Wanderungsgeschwindigkeit für Monobromdiazoniumchlorid ergab sich in ähnlicher Weise zu 36,5, die für Tribromdiazoniumchlorid zu 29,1, woraus die verlangsamende Wirkung eintretender Bromatome ersichtlich ist.

Dem Diazonium mit 13 Atomen und der Ionenbeweglichkeit $l = 45,7$ steht am nächsten das Pyridinmethylium mit 15 Atomen und $l = 44,3$, dann das Tetramethylammonium mit 17 Atomen und $l = 43,6$. Das Diazonium steht also wegen des Fehlens aller Ammoniumwasserstoffatome als vollständig substituirtes Ammonium den quaternären Ammoniumionen nahe, wie das durch die Formel $\begin{matrix} C_6H_5 \\ N\equiv \end{matrix}\!\!>N \cdot X$ zum Ausdruck kommt.

Die beim Tribromdiazoniumnitrat direkt bestimmbaren, bei anderen Diazoniumsalzen extrapolirten Leitfähigkeiten bei 25° zeigen, dass die molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung ebenso stark wächst wie die der Kalium- und Ammoniumsalze:

Chloride	Δ (1024 — 32)	Nitrate	Δ (1024 — 32)
$C_6H_5N_2 \cdot Cl$	8,9	$C_6H_5N_2 \cdot NO_3$	12,2
KCl	10,0	$BrC_6H_4N_2 \cdot NO_3$	11,0
NH_4Cl	10,6	$Br_3C_6H_2N_2 \cdot NO_3$	10,9
$\begin{matrix} C_6H_5 \\ (CH_3)_3\equiv \end{matrix}\!\!>N \cdot Cl$	11,5	KNO_3	12,9

4. Wanderungsgeschwindigkeit des Diazoniums und verschiedener anorganischer Ionen bei 0°. Die Berechnung der Temperaturkoeffizienten aus den Leitfähigkeiten bei 0° (Wood und Davidson) und bei 25° (Bredig, Ostwald, Kohlrausch, Walden) innerhalb der Verdünnungen v_{32} bis v_{1024} ergab im Mittel:

KCl	$\beta\,(0^\circ - 25^\circ) = 0{,}0179$	(Davidson)
NaCl	$\beta\,(0^\circ - 25^\circ) = 0{,}0185$	(Davidson)
$C_6H_5N_2 \cdot Cl$	$\beta\,(1^\circ - 25^\circ) = 0{,}0188$	(Semple)

Es bestätigte sich also die Arrhenius'sche Regel, dass der Temperaturkoeffizient von Neutralsalzen nahezu umgekehrt proportional ihrer Leitfähigkeit ist. Verschiedene weitere Bestimmungen und Berechnungen ergaben, dass wie bei allen normalen Salzen auch bei Diazoniumsalzen der Temperaturkoeffizient mit steigender Temperatur steigt. Aus obigen Werthen ergiebt sich die Wanderungsgeschwindigkeit der einzelnen Ionen bei 0° nach der Gleichung

$$a_{0^\circ} = a_{25^\circ}\,(1 - 25 \cdot \beta_{[0^\circ - 25^\circ]})$$

und zwar:

aus Cl_{25°	$= 70{,}2$	Cl_{0°	$= 38{,}8$
„ K_{25°	$= 70{,}6$	K_{0°	$= 39{,}0$
„ Na_{25°	$= 49{,}2$	Na_{0°	$= 26{,}4$
„ $(C_6H_5N_2)_{25^\circ}$	$= 45{,}7$	$(C_6H_5N_2)_{0^\circ}$	$= 24{,}2$

Für NaOH wurde aus Bestimmungen bei 18° von Kohlrausch und bei 0° von Davidson der Temperaturkoeffizient $\beta\,(0^\circ - 18^\circ) = 0{,}0164$ berechnet. So ergab sich aus dem Werth von Kohlrausch für die Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxyls bei $18^\circ = 165$ und annähernd für OH bei 0° zu 116.

5. Die Leitfähigkeit des Diazoniumhydrats ist bei

$v = 31{,}9$	$\mu = 24{,}9$
$v = 70{,}5$	$\mu = 35{,}4$
$v = 231{,}5$	$\mu = 57{,}7$
$v = 463{,}0$	$\mu = 71{,}9$

Der Grenzwerth μ_∞ ergiebt sich nach obigen Bestimmungen zu $(C_6H_5N_2 = 13{,}7) + (OH = 116) = 139{,}7$.

Die Affinitätskonstante für Diazoniumhydrat wurde im Mittel zu $k = 0{,}123$ gefunden.

Die zum Vergleich anzuführenden Affinitätskonstanten anderer Basen sind von Bredig aus der zu niedrigen Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxyls bei $25^\circ = 167$ abgeleitet worden. Unter Zugrundelegung des richtigeren Werthes $OH_{25^\circ} = 196$ ergeben

sich folgende Konstanten der wichtigsten Ammoniakbasen, die rund 20 % kleiner sind als die in Paranthesen daneben gesetzten Bredig-schen Zahlen:

Ammoniak	$k = 0{,}0018$ (0,0023)
Benzylamin	„ $= 0{,}0018$ (0,0024)
Methylamin	„ $= 0{,}0038$ (0,0050)
Piperidin	„ $= 0{,}115$ (0,158)
Diazoniumhydrat	„ $= 0{,}123$

Diazoniumhydrat ist danach also sogar noch etwas stärker als Piperidin und damit stärker als alle bisher bekannten Basen der Ammoniakgruppe, immerhin aber natürlich sehr viel schwächer als die Alkalihydrate. Dies zeigt sich auch darin, dass das System ($C_6H_5N_2 \cdot Cl + NaOH$) sich nahezu vollständig in das System ($C_6H_5N_2 \cdot OH + NaCl$) umsetzt, wie aus den entsprechenden Leitfähigkeitsbestimmungen nachgewiesen werden konnte.

Am Schlusse seiner oben besprochenen Arbeit über Wanderungsgeschwindigkeiten hat Kohlrausch[1] Leitfähigkeitsmessungen an KF, NaF und RbCl veröffentlicht.

m $\frac{\text{g-Aeq.}}{\text{Liter}}$	Λ_{18}	
	KF	NaF
0,00005214	110,6	—
0,00010376	110,24	87,39
0,0002054	109,95	87,37
0,000512	109,16	86,94
0,00102	108,49	86,37
0,00202	107,64	85,69
0,005025	105,81	84,42
0,01	104,03	82.72
0,0198	101,85	80,37
0,048	98,01	76,39
0,1	93,85	72,23
0,2	—	67,33
0,5	82,48	59.38
1	75,88	51,36
2	66,97	—

Für Fluorkalium ist bei $m = 2$ das spezifische Gewicht gleich 1,0925, für $m = 1$ gleich 1,04724; $-\frac{ds}{dt}$ (Aenderung desselben auf 1°) $= 0{,}00024$. Für Fluornatrium ist s gleich 1,04140 bei $m = 1$;

1) Wied. Ann. **66**. 820—825.

$-\frac{ds}{dt} = 0{,}00028$. $\Delta\varkappa_{22}$ ist für KF 0,0224 bei $m = 0{,}1$ und 0,0226 bei $m = 0{,}03$, $\Delta\varkappa_{14}$ in letzterem Fall 0,0214. Für NaF ist $\Delta\varkappa_{22} = 0{,}0248$ und $\Delta\varkappa_{14} = 0{,}0232$ bei $m = 0{,}01$ $\left(\Delta\varkappa = \frac{1}{\varkappa_{18}} \cdot \frac{d\varkappa}{dt}\right)$.

Chlorrubidium.

m	Λ_{18}	$\frac{1}{k_{18}} \cdot \left(\frac{dk}{dt}\right)_{22}$	s_{18}
2.987	93,43	0,0157	1,2548
0,992	101.9	0,0187	
0,099	114,0	0,0213	
0,01	125,3	0,0215	
0,001	130.3	0,0218	
0.0001	132,3	0,0210	

Sämmtliche Werthe von $\varkappa$ und Λ beziehen sich auf $\mathrm{Ohm}^{-1}\ \mathrm{cm}^{-1}$. k bei dem Temperaturkoeffizienten von Chlorrubidium bezieht sich auf Quecksilber.

Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an verdünnten Lösungen bei Temperaturen bis 100° machte R. Schaller.[1] Da bei höheren Temperaturen die Löslichkeit des Glases schon einen merkbaren Betrag hat und in Folge dessen die Leitfähigkeitsmessungen von sehr schlecht leitenden Flüssigkeiten, besonders des Wassers, beeinflusst, wurde das Widerstandsgefäss aus Platin gemacht; da die platinirten Elektroden fremde Stoffe sehr lange festhalten, wurden möglichst kleine, mit der bleiacetathaltigen Platinirungsflüssigkeit platinirte und längere Zeit ausgekochte Elektroden verwandt.

Zunächst wurden die Leitfähigkeiten einiger anorganischer Salze bei von 10 zu 10° steigenden Temperaturen und mehreren aufeinander folgenden Verdünnungen ($v_n = \frac{1}{2} v_{n+1}$) gemessen. Indem Verf. annahm, dass die Elektrolyte in der Verdünnung 1024 Liter auf ein Mol vollständig dissociirt seien, dass ferner die Wanderungsgeschwindigkeiten für $\overset{+}{\mathrm{K}}$ und $\overset{+}{\mathrm{Cl}}$ für alle Temperaturen gleich sind, wurde folgende Tabelle aus den Leitfähigkeiten berechnet. $\overset{+}{\mathrm{K}}$ wurde noch einmal aus KNO_3 berechnet und aus der ziemlich guten Uebereinstimmung mit den in der ersten Spalte stehenden Werthen die Berechtigung der Rechnungsweise geschlossen.

1) Zeitschr. phys. Chem. 25. 497—524.

Wanderungsgeschwindigkeiten.

t^0	$\overset{+}{K}$ und $\overset{-}{Cl}$	$\overset{+}{Na}$	$\overset{-}{NO_3}$	$\overset{+}{K}$	$\overset{+}{H}$	$\overset{-}{OH}$
25	69,7	47,1	64,9	69,1	323,1	169,7
40	91,3	63,3	83,7	90,7	384,6	210,2
50	105,7	74,6	97,2	104,7	423,8	236,7
60	121,1	86,2	111,0	119,0	457,8	263,5
70	136,5	98,3	124,1	134,7	489,6	289,1
80	152,2	110,3	137,4	150,6	517,8	314,7
90	167,7	123,5	149,8	166,1	544,3	339,2
99	181,4	135,8	161,5	180,0	569,4	361,1

Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeiten wurden nach der Kohlrausch'schen Gleichung $\beta = \frac{\mu_t - \mu_{25}}{\mu_{25}(t-25)}$ berechnet:

Temperaturkoeffizienten $\times 10^5$.

t^0	KCl	NaCl	$NaNO_3$	KNO_3	HCl
32,5	2071	2158	2083	2010	1410
37,5	2069	2175	2136	2027	1392
42,5	2105	2202	2174	2047	1354
47,5	2130	2237	2191	2070	1320
52,5	2152	2265	2203	2090	1283
57,5	2162	2297	2216	2088	1250
62,0	2167	2319	2251	2093	1232

NaOH bei 62,0° 1764.

Die Temperaturkoeffizienten der Salze nehmen zu, der Salzsäure ab. Gleiche Messungen an mehreren Natronsalzen organischer Säuren ergaben, dass die Temperaturkoeffizienten hier sehr viel grösser sind; für *o*-jodbenzoësaures Na ist $\beta_{62^0} = 0{,}0264$, für anissaures Na $= 0{,}0268$. Dem Ostwald'schen Satz, dass Ionen mit grosser Atomzahl nahe gleiche Wanderungsgeschwindigkeiten haben, kann man hinzufügen, dass sie auch nahe gleiche Temperaturkoeffizienten haben.

Weitere Tabellen enthalten molekulare Leitfähigkeiten, Dissociationsgrade, Dissociationskonstanten und Dissociationswärmen bei verschiedenen Temperaturen von 25° bis 99° von 10 zu 10°.

Aus den Zahlen ergiebt sich: Die Konstanten nehmen, besonders bei stärkeren Säuren, mit der Verdünnung ab, was theils durch Verunreinigung des Lösungsmittels, theils durch Absorption der Elektroden erklärt wird; letzterer Einfluss fällt bei höheren Temperaturen ganz fort. Die molekularen Leitfähigkeiten nehmen stark verzögert mit der Temperatur zu, d. h. die Temperaturkoeffizienten nehmen ab. Als Beispiel seien noch die Zahlen der Leitfähigkeit angegeben für *o*-Nitrobenzoësäure:

	25°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	99°
$v =$ 128	206,8	229,4	238,1	244,8	246,0	245,6	242,5	237,2
$v =$ 256	247,0	279,0	293,0	302,9	308,2	310,5	311,1	306,2
$v =$ 512	282,0	324,4	345,8	362,2	373,2	380,0	382,0	380,5
$v =$ 1024	309,0	360,0	388,0	411,6	431,3	444,4	453,0	456,2

($m_{128} =$ 0,590 bis 0,362, $m_{1024} =$ 0,881 bis 0,697,
$k_{128} =$ 0,663 bis 0,161, $k_{1024} =$ 0,640 bis 0,156.)

Diese Tabelle veranschaulicht sehr gut die Abhängigkeit der Kurven Temperatur — Leitfähigkeit von denen der Wanderungsgeschwindigkeit und des Dissociationsgrades. Der negative Temperaturkoeffizient des letzteren ist sehr beträchtlich, so dass schliesslich durch ihn die Zunahme der Wanderungsgeschwindigkeit mit der Temperatur kompensirt und überkompensirt wird. Die Leitfähigkeit hat also ein Maximum, das sich aber bei höheren Verdünnungen nach höheren

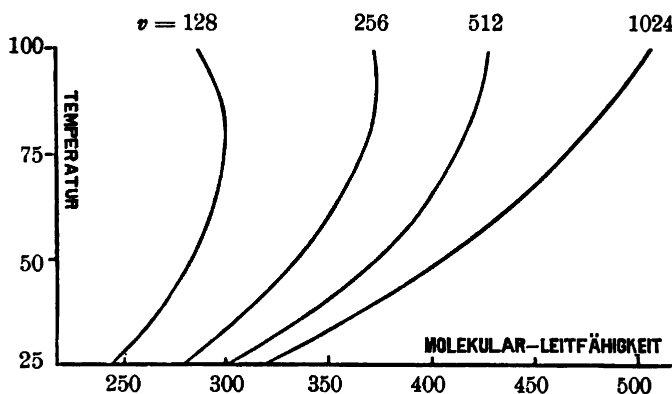


Fig. 5.

Temperaturen verschiebt und schliesslich verschwindet, weil der Einfluss der mit der Verdünnung wachsenden Ionenzahl schliesslich doch überwiegt. Aehnlich verhält sich Bromzimmtsäure. Nebenstehende Kurven (Fig. 5) veranschaulichen diese Verhältnisse bei letzterer.

Der Dissociationsgrad nimmt im Allgemeinen mit der Temperatur ab. Bei einigen Säuren zeigt er anfangs eine geringe Zunahme, um dann ebenfalls zu fallen. Die Abnahme ist um so grösser, je stärker die Säure ist (ausgenommen die Salicylsäure, deren Dissociationsgrad sich wenig ändert). Dasselbe lässt sich von der Konstanten sagen.

Die nach der Gleichung

$$q = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

berechneten Dissociationswärmen (ebenfalls tabellarisch zusammengestellt) nehmen mit steigender Temperatur für je 10° um 300—400 gcal

bei allen Säuren ab, um schliesslich auch bei den Säuren, wo sie zu Anfang positiv waren, negativ zu werden.

Miolati und Alvisi[1] haben das elektrolytische Verhalten einiger Fluorsalze und Fluoroxysalze untersucht und gefunden, dass die Fluoroxyuranate $(NH_4)_3 UrO_2 F_5$ und $K_3 UrO_2 F_5$ in Wasser normal dissociirt sind, woraus hervorgeht, dass Ionenkomplexe $(UrO_2 F_5)$ in Lösung existiren müssen. Dies widerspricht aber der Annahme von Werner, dass ein Element nicht mit mehr als 6 Atomen verbunden sein kann (die höchste „Koordinatenzahl“ Werners). Die Salze $(NH_4)_3 MoO_2 F_5$ und $LiF_7 (NH_4)_3$ sind sehr stark dissociirt.

E. Legrand hat, unter der Annahme, dass Leitfähigkeitsbestimmungen von Kaliumpermanganatlösungen noch nicht veröffentlicht sind, solche angestellt.[2] G. Bredig[3] konstatirt, dass von ihm, sowie Bouty und Franke und Lowén Messungen veröffentlicht sind. Die Messungen Legrand's scheinen sehr fehlerhaft zu sein, da sie durchaus keine Regelmässigkeiten in ihrer Veränderung mit der Konzentration aufweisen. Die daraus gezogenen Schlüsse auf Λ_∞ und den Temperaturkoeffizienten scheinen demnach recht kühn.

Leitfähigkeit wässeriger Lösungen von Praseodymium- und Neodymiumsulfat von H. C. Jones und H. M. Reese.[4] Das Material stammte von den Atomgewichtsbestimmungen dieser Elemente durch Jones. Um Irrthümer möglichst auszuschliessen, wurden von derselben Probe immer nur drei oder vier Verdünnungen gemacht, für die folgende Verdünnung jedoch eine neue Probe benutzt. Die Messungsmethode war die Kohlrausch'sche. Die Widerstandszelle wurde mit $^1/_{50}$ n NaCl geaicht, und wurde die Temperatur durch einen Thermostaten konstant gehalten, doch haben Verfasser vergessen, die konstant gehaltene Temperatur mitzutheilen (vermuthlich 25°).

Praseodymiumsulfat		Neodymiumsulfat	
v	μ_v ($\times 10^{-8}$?)	v	μ_v ($\times 10^{8}-$?)
14,71	98,33	25,33	115,03
29,42	117,43	50,65	137,65
58,84	141,42	101,31	166,35
117,68	169,47	202,61	197,91
294,2	217,83	506,5	255,43
588,4	262,65	1013,0	303,45
1176,8	317,10	2026,0	366,0
1471.0	331,43	2532,6	382,9
2942,0	403,37	5065,2	462,5
5884,0	482,61		

1) Rend. R. Acc. dei Linc. (5) **6**. 376—381 (1897).
2) Comptes rend. **126**. 1025—1027.
3) ib. **126**. 1269.
4) Am. chem. Journ. **20**. 606—607.

Die im vorigen Jahrgang S. 35 bereits kurz erwähnte Preisarbeit von J. C. H. Kramers: Ueber die elektrische Leitfähigkeit von Kaliumnitrat[1] enthält Leitfähigkeitsbestimmungen von salpetersaurem Kalium bei allen Konzentrationen von 5% bis zum Anhydrid, und allen zulässigen Temperaturintervallen, bei niedrigen Konzentrationen 15 bis 110 Grad, allmählich wachsend und schliesslich 340 bis 370 Grad bei geschmolzenen Salzen. Die Messungen wurden nach der Kohlrausch'schen Methode gemacht, Wheatstone'sche Brücke mit Wechselströmen und Telephon; ein Versuch, das Telephon durch ein Ruben'sches Vibrationsgalvanometer zu ersetzen, ergab trotz Unbequemlichkeit der Handhabung keine besseren Resultate; das Telephonminimum wurde durch Einschalten des von Nernst (Zeitschrift für phys. Chem. **4**, 854) empfohlenen und beschriebenen Antipolarisatoren und von Kondensatoren zu einem sehr scharfen gemacht. Alle Fehlerquellen sind in der Arbeit in Betracht gezogen und, sofern sie auf das Resultat von Einfluss werden könnten, sorgfältig vermieden. Da die Untersuchungen nicht auf starke Verdünnungen ausgedehnt wurden, wurde das Wasser nur bis zur Leitfähigkeit $1{,}4 \times 10^{-6}$ gereinigt. Die Resultate werden wiedergegeben durch ausgedehnte Tabellen, sowie eine Koordinatentafel, enthaltend sämmtliche Isothermen der Leitfähigkeit, indem die Konzentration ($gKNO_3$ auf 100 gH_2O) Abscisse, die Leitfähigkeit die Ordinate ist; in die Kurventafel sind auch die Beobachtungen anderer Forscher aufgenommen, so dass sie ein sehr vollständiges und übersichtliches Bild der Leitfähigkeit des Kaliumnitrat giebt.

Aus den Kurven ergiebt sich: 1. Die Leitfähigkeit steigt der Temperatur proportional bei allen Konzentrationen (abgesehen von einigen hohen Konzentrationen bei niederen Temperaturen, wo die Kurven [vielleicht in Folge Aenderungen des Aggregratzustandes? Ref.] einen Knick aufweisen). 2. Bei allen Temperaturen haben die Kurven einen Kulminationspunkt. 3. Betrachtet man die Kurven als Parabeln, was jedenfalls der Wirklichkeit sehr nahe kommt, und nennt C_0 die Konzentration und λ_0 die Leitfähigkeit im Scheitel, so lassen sich die Leitfähigkeiten nach einer Formel

$$\lambda = \lambda_0 \cdot C\left(\frac{2}{C_0} - \frac{C}{C_0^2}\right)$$

berechnen. (Temperatur konstant; C_0 ist im Mittel 52,92). 4. Zwischen λ und Temperatur t existirt die empirische Formel

$\lambda_c^t = C(0{,}1477 + 0{,}0056817\,t - 0{,}0_5 7833\,t^2)\,(0{,}037793 - 0{,}0_3 35706\,C)$.

1) Arch. Néerland. d. Sciences exactes et nat. (2) **1**. 455—494.

Leitfähigkeit von Lösungen von Ammoniumnitrat in Ammoniak unternahm M. I. Schröder.[1] Ammoniumnitrat absorbirt gasförmiges Ammoniak bei gewöhnlichem Druck und wird dadurch flüssig. Dass dieses eine wirkliche Lösung von NH_4NO_3 in wasserfreiem Ammoniak ist, haben schon Divers und Kuriloff gezeigt. Die Lösung leitet gut und die Dampfdruckerniedrigung des NH_3, die schon bei ziemlich grossen Konzentrationen mehr als doppelt so viel beträgt, als sich aus dem Molekulargewicht berechnet, deutet auch auf grosse elektrolytische Dissociation hin. Verf. findet folgende Leitfähigkeiten:

% NH_4NO_3	Temp.	Mol. vol. v	Spez. Leit. μ
12,25	18,0°	937	110,6
18,75	17,8°	587	100,8
26,20	17,8°	388	83,17

Diese Zahlen stimmen gut mit den von Kidd bei —34° gefundenen überein und zeigen eine etwas höhere Leitfähigkeit als gleich konzentrirte Lösungen in Wasser ($\mu = 82$ bis 71 bei 15°).

Die Wichtigkeit der physikalischen Methoden für die Mineraldiagnose hat auf manchen Gebieten sehr eingehende Untersuchungen veranlasst, während andere ganz unberücksichtigt gelassen wurden. So ist die elektrische Leitfähigkeit eine ganz substantielle Eigenschaft, die nicht nur von grossem mineralogischen, sondern auch physikalischen Interesse ist, die aber bisher merkwürdigerweise sehr wenig studirt wurde. Deshalb machte F. Beijerinck[2] Messungen über das Leitungsvermögen der Mineralien für Elektricität und zwar grösstentheils mit Brücke und Telephon; die Kontakte an den geschliffenen Enden der Prismen wurden entweder mittels elektrolytischen Metallüberzugs hergestellt, oder durch Aufpressen von glatt geschabten Bleiplatten, wobei häufig zur Reinigung der Flächen scharfe Ingredienzien, vielfach Flusssäure, zur Verwendung kam. Die Temperatur konnte variirt werden, und stellte sich in vielen Fällen ein positiver Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit heraus. Bei den meisten Mineralien giebt Verf. nur an, ob sie Leiter oder Nichtleiter sind, indem er als Grenze den Widerstand von $^1/_4$ Megohm pro Kubikcentimeter festsetzt in Rücksicht auf den ihm zur Verfügung stehenden Messbereich. Verf. vergleicht den positiven Temperaturkoeffizienten der Mineralien mit dem von einigen Legierungen,

---

1) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **30**. 333.

2) Jahrb. d. Mineralogie 97/98, XI. Beilage-Band S. 403—474.

z. B. Manganin, insofern bei letzteren eine Scheidung der Bestandtheile durch den Strom „bis jetzt nicht sicher konstatirt werden konnte". Es ist vielleicht eher anzunehmen, dass der positive Temperaturkoeffizient bei den meisten Substanzen durch die elektrolytische Natur der Leitfähigkeit bedingt ist, während bei den Legirungen nach Liebenow (dieses Jahrbuch 4. 121) thermoelektrische Polarisation ihn verursacht.

Eine grosse Tabelle enthält die Resultate der Versuche, die sich auf eine sehr grosse Anzahl Mineralien ausdehnen. Eine Besprechung vieler einzelner Mineralien nebst einigen Kurven, die die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur konstatiren, geht vorauf. Als Leiter sind vom Verf. folgende Mineralien erkannt:

Graphit C, Metalle, Bismuthit $3 Bi_2O_3 \cdot CO_2$, Tetradymit Bi_2Se_3 (?), Molybdänglanz MoS_2, Wurtzit ZnS-hexagonal (bemerkenswerth ist, dass die Zinkblende, ZnS-regulär, nicht leitet), Greenockit CdS, Millerit NiS, Nickelin NiAs, Breithauptit NiSb, Magnetkies Fe_7S_8, Pyrit FeS_2-regulär, Markasit FeS_2-rhombisch, Glanzkobalt CoAsS, Gersdorffit NiAsS, Speiskobalt $CoAs_2$, Chloanthit $NiAs_2$, Misspickel FeAsS, Buntkupfererz Cu_3FeS_3, Kupferkies Cu_2FeS_2, Bleiglanz PbS, Argentit Ag_2S, Kupferglanz Cu_2S, Diskrasit Ag_nSb_m, Metacinnabarit HgS regulär (Zinnober, HgS-hexagonal, leitet nicht), Sylvanit $Au_4Ag_3Te_{14}$ (?), Nagyagit, Zinnstein SnO_2, Polianit MnO_2, Zinkit ZnO, Eisenglanz Fe_2O_3, Roteisenstein Fe_2O_3, Eisenrose Fe_2O_3, Ilmenit $FeTiO_3$, Cuprit Cu_2O, Bleioxyd PbO, Franklinit Fe_2O_3ZnO, Magnetit Fe_3O_4, Anthracit C.

Einige Ergebnisse allgemeiner Natur sind: Der Widerstand variirt zwischen $1{,}437 \times 10^{-6}$ Ohm (Ag) bis $3{,}93 \times 10^{15}$ Ohm (S). Die Leitfähigkeit ist in der Hauptsache abhängig von der Molekularkonstitution, also der Stellung der Mineralien im System. Sowohl chemisch isomere, wie physikalisch allotrope Körper sind sehr verschieden in der Leitfähigkeit, während isomorphe Verbindungen unter sich wenig differiren, nicht mehr als z. B. verschiedene Metalle. Aehnliche geringe Unterschiede zeigen sich bei anisotropen Mineralien in verschiedenen krystallographischen Richtungen. Setzt man $2^1/_2$ Megohm als Grenze, so sind alle monoklinen und triklinen Mineralien Nichtleiter, doch besteht keine Beziehung zwischen Symmetrieklasse und Leitfähigkeit. Unterhalb dieser Grenze stehen Metalle, Legirungen, einzelne Metalloïde, Mehrzahl der Sulfide, Telluride, Selenide, Bismuthide, Arsenide und Stibide, ein Theil der Oxyde und einige Haloïde (letztere erst bei höherer Temperatur). Zu den Isolatoren zählen also die meisten Metalloïde, einzelne Sulfide, die meisten

Oxyde, fast alle Haloïde, alle Sulfo- und Oxysalze. Bei den meisten Mineralien ist der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit positiv. — Unter den binären Verbindungen, deren elektronegativer Bestandtheil sich in der Reihe VII des periodischen Systems befindet, steigt die Leitfähigkeit mit dem Atomgewicht, umgekehrt verhält sich Reihe VI.

Die bei höherer Temperatur entstandene oder stabile Modifikation einer monotropen Substanz scheint in der Regel der bessere Leiter zu sein. Bei enantiotropen Körpern besitzt die bei gewöhnlicher Temperatur labilere Form anscheinend auch den geringeren Widerstand. Hierüber sollen weitere Versuche folgen.

Das Problem der Berechnung von Leitfähigkeiten von Gemischen mit Hülfe einer von Mac Gregor aufgestellten Formel, über welches im Jahrb. **4**. 33 berichtet ist, ist im Berichtsjahre Gegenstand weiterer Untersuchungen gewesen.

In ähnlicher Weise, wie Archibald durch die an Lösungen von Natrium und Kaliumsulfate gemachten Leitfähigkeitsmessungen die Gregor'sche Formel prüfte, macht jetzt Mac Kay[1] Versuche über die Berechnung der Leitfähigkeit von Lösungen, enthaltend die Chloride von Natrium und Baryum. Zunächst wurden sorgfältig die Leitfähigkeiten der einzelnen Salze in Lösung gemessen, daraus die Ionisationskoefficienten a berechnet und die erhaltenen Werthe in die Formel

$$\frac{1}{v+v'}(a\,n\,v\,\mu_\infty + a'\,n'\,v'\,\mu'_\infty)$$

eingesetzt, in der v die Volumina der Lösungen, μ_∞ die Leitfähigkeiten in unendlicher Verdünnung und n Grammäquivalente pro Volumeinheit bedeuten, und die so erhaltenen Werthe für die Leitfähigkeit mit direkten Messungen verglichen. Bei verdünnten Lösungen ist die Uebereinstimmung gut (einige Zehntel Prozente), bei konzentrirteren Lösungen jedoch sind die gemessenen Leitfähigkeiten etwas zu gross.

In ähnlicher Weise wurden Mischungen von zwei Elektrolyten ohne gemeinsames Ion von J. G. Mac Gregor und E. H. Archibald[2] behandelt. Die Leitfähigkeit einer Mischung mehrerer Elektrolyte lässt sich berechnen nach der Gleichung:

$$\frac{1}{(v_1+v_2\ldots)}(a_1\,N_1\,\mu_{\infty\,1} + a_2\,N_2\,\mu_{\infty\,2}\ldots),$$

worin $v_1\,v_2\ldots$ die Volumina bedeuten, die $N_1\,N_2\ldots$ Grammäquivalente der verwendeten Elektrolyte gelöst enthalten, a ihre Dissociationsgrade

1) Trans. of the Nova Scot. Inst. of Science **9**. 321—334.

2) Philos. Mag. (5) **45**. 151—157.

und μ_∞ die äquivalenten Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung. μ_∞ kann in dem Lösungsgemisch gleich dem μ_∞ für den ungemischten Elektrolyten angenommen werden, die anderen unbekannten Grössen lassen sich mit Hülfe der Arrhenius'schen Theorie und des Massenwirkungsgesetzes berechnen, doch ist a eine so komplizirte Funktion von der Verdünnung, dass die Auswerthung der erhaltenen Gleichungen Schwierigkeiten macht. Wohl lässt sich aber die Leitfähigkeit für bestimmte Gemische berechnen, wenn man die Ionenkonzentration als Funktion der Verdünnung experimentell gefundenen Kurven entnimmt und diese Werthe in der Rechnung benutzt.

Die Arbeit, deren experimenteller Theil von Archibald ausführlicher veröffentlicht ist (Berechnung der Leitfähigkeit wässeriger Lösungen von Natriumchlorid und Kaliumchlorid,[1]) enthält Tabellen der Leitfähigkeit und Ionenkonzentration verschiedener Verdünnungen von KCl, NaCl. K_2SO_4 und Na_2SO_4, sowie eine Tabelle, die die in oben beschriebener Weise berechneten mit den gefundenen Leitfähigkeitswerthen vergleicht. Die Uebereinstimmung ist gut; Schwankungen von 0,2 bis 0,7%.

J. G. Mac Gregor und E. H. Archibald haben sich ferner mit der Konstitution der Doppelsalze in Lösungen beschäftigt.[2] Sie besprechen zunächst die Arbeiten, die sich mit der Entscheidung darüber befasst haben, ob ein Doppelsalz in Lösung als solches existire, oder ob es in seine Komponenten zerfallen ist. So habon z. B. Jones und Mackay (s. d. Jahrb. 4. 39) die Leitfähigkeiten von Aluminium-, Chrom- und Eisenalaunen gemessen und mit denjenigen der Komponenten verglichen. In verdünnten Lösungen war das Mittel aus letzteren, abgesehen von der gegenseitigen Dissociationserniedrigung nahe gleich der Leitfähigkeit der Alaune, nicht aber in konzentrirten, woraus Verf. schlossen, dass die Alaune in ersteren ganz zerfallen, in letzteren jedoch als Doppelsalz existiren. Es ist hier aber die gegenseitige Dissociationserniedrigung, die durch das den Komponenten gemeinschaftliche Ion $\overline{\overline{SO_4}}$ bedingt ist, nicht in Betracht gezogen und ist darum der Schluss, dass die Differenzen bei den hohen Konzentrationen die Existenz von Doppelsalz in der Lösung beweisen, nicht ganz einwandfrei. Die Differenz aus dem Mittel der Leitfähigkeitsbeobachtungen an den einzelnen Salzen und der in dem Gemisch wirklich beobachteten Leitfähigkeit, die sich nach der Formel berechnen lässt:

1) Transact. of the R. Soc. of Can. 3. 69—77.

2) Phil. Mag. 509—519.

$$\frac{(a'_1 - a_1)\, n_1\, v_1\, \mu_{\infty 1} + (a'_2 - a_2)\, n_2\, v_2\, \mu_{\infty 2}}{v_1 + v_2}$$

(a_1 und a_2 die Dissociationsgrade der beiden Elektrolyte 1 und 2, a'_1 und a'_2 dieselben nach der Mischung, v_1 und v_2 ihre Volumina, n_1 und n_2 die Konzentrationen und $\mu_{\infty 1}$ und $\mu_{\infty 2}$ die Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung), kann nur verschwinden bei unendlicher Verdünnung ($a = a' = 1$), oder wenn die Lösungen isohydrisch sind ($a = a'$), oder ferner wenn die Ionisationserniedrigungen zu den anderen Grössen in ganz bestimmten Beziehungen stehen. Der Eintritt dieser Bedingungen ist aber sicher nicht allgemein. Verf. haben deshalb die Molekularleitfähigkeiten der Salze $\frac{1}{2} K_2 SO_4$ und $\frac{1}{2} Cu SO_4$ bei verschiedensten Konzentrationen, diejenige für das Doppelsalz $\frac{1}{2} Cu K_2 (SO_4)_2$, und für eine Mischung aus Kaliumsulfat und Kupfersulfat, die dieselbe Zusammensetzung hatte, wie die Doppelsalzlösung, gemessen. Wie zu erwarten, waren letztere beiden Werthe innerhalb der Versuchsfehler identisch, mit den nach obiger Formel berechneten Werthen aber zeigten sie Differenzen. In der folgenden Tabelle steht unter *c* die Konzentration des Doppelsalzes unter *d* die Differenz zwischen der beobachteten Leitfähigkeit des Doppelsalzes und derjenigen der Mischung, berechnet nach obiger Formel unter der Voraussetzung, dass in den Lösungen keine Doppelsalzmoleküle vorhanden sind. + bedeutet, dass letztere grösser ist.

c	*d*
1,294	+ 6,38
1,0	+ 5,54
0,5	+ 3,49
0,33	+ 2,83
0,16	+ 0,65
0,1	+ 0,37
0,075	+ 0,31
0,05	— 0,28
0,02	+ 0,34
0,016	— 0,22
0,01	+ 0,27
0,005	— 0,23

Zur Kontrolle wurden gleiche Messungen mit $Cu SO_4$- und $Zn SO_4$-, sowie $K_2 SO_4$- und $Na_2 SO_4$- Mischungen angestellt; die Differenzen bewegten sich in derselben Grössenordnung wie in obiger Tabelle von $c = 0,1$ abwärts. Es sind also in der $Cu K_2 (SO_4)_2$-Lösung bei Konzentrationen von 0,1ab aufwärts Doppelsalzmoleküle vorhanden, während bei niederen Konzentrationen obige Formel zur Berechnung der Leitfähigkeit auch von Doppelsalzen benutzt werden kann. — Der experimentelle Theil dieser Arbeit ist ausführlicher wiedergegeben

von E. H. Archibald: „Ueber die Berechnung von Leitfähigkeiten wässeriger Lösungen, enthaltend das Doppelsalz Kupfer-Kaliumsulfat und von äquimolekularen Mischungen von Kupfersulfat und Kaliumsulfat".[1]

Aehnlich berichtet T. C. Mac Kay: Ueber die Berechnung der Leitfähigkeit wässeriger Lösungen des Doppelsalzes Kalium-Magnesiumsulfat.[2] Das Resultat ist ganz analog dem von Archibald an Kalium-Kupfersulfat gefundenen.

K. Hopfgartner veröffentlicht zwei Arbeiten über Stromleitung in gemischten Lösungen von Elektrolyten,[3] die im Wesentlichen dasselbe enthalten. Die Fragestellung ist, ob der Dissociationsgrad, d. h. die Ionenkonzentration, von Elektrolyten durch die gleichzeitige Gegenwart anderer Elektrolyte in der Lösung geändert wird, und in welchem Sinne diese Aenderung vor sich geht (vergl. auch Schrader, dieses Jahrb. **4**. 92). Ist die Zahl der in der Raumeinheit vorhandenen Grammionen zweier Elektrolyte n_1 und n_2, u_1 und u_2 die Beweglichkeiten, $\Delta\nu_1$ und $\Delta\nu_2$ die in der Zeiteinheit die Querschnittseinheit passirende Ionenzahl, so findet sich gemäss dem Ausdruck $\Delta\nu = nu\varepsilon E$ (ε Ladung der Ionen, E treibende Kraft):

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\Delta\nu_1}{\Delta\nu_2} \cdot \frac{u_2}{u_1}.$$

Da $\frac{u_1}{u_2}$ konstant ist, kann man aus dem zu beobachtenden Verhältniss der zur Kathode geführten Kationen das Verhältniss der vorher vorhandenen Ionenkonzentrationen finden. — Zur Beobachtung kamen Gemische von $CuSO_4$ und $MgSO_4$, $NaCl$ und HCl, $BaCl_2$ und HCl. Da zur Bestimmung der Ueberführungszahlen der Bein'sche Apparat sich nicht bewährte, wurde ein dem Hittorfschen nachgebildeter und vervollkommneter Apparat verwendet. Derselbe gestattete nicht nur die Anoden- und Kathodenflüssigkeit nach dem Versuch getrennt zu analysiren, sondern auch eine Mittelzone, deren Gehalt an Salzen unverändert geblieben sein musste, wenn Störungen durch Diffusion u. dergl. nicht eingetreten waren. Die genaue Beschreibung des Apparates, sowie seiner Anwendung und eine für einen Fall genau durchgeführte Rechnung müssen im Original nachgelesen werden. Die Strommenge wurde durch ein Silbervoltameter gemessen. Tabellen enthalten: Dauer des Versuchs,

1) Transact. of the Nov. Scot. Inst. of science **9**. 307—320.
2) Transact. of the Nov. Scot. Inst. of science **9**. 348—355.
3) Zeitschr. f. phys. Chem. **25**. 115—143 u. Zeitschr. f. Elektrochem. **4**. 445.

Temperatur, Analysen der Mischungen vor und nach dem Versuch, letztere für Anodenraum und Zwischenzone, und die von der Anode fortgeführten Metall- bezw. Wasserstoffmengen in Gramm, für verschiedene Mischungen eines jeden Salzpaares. $\Delta\nu_1$ und $\Delta\nu_2$ wurden durch Division der überführten Metallmengen durch das Atomgewicht, und $\frac{n_1}{n_2}$ mittels der von Kohlrausch (Wied. Ann. **50**. 406) angegebenen Beweglichkeiten berechnet und mit dem Werth $\frac{N_1}{N_2}$ verglichen, dem Verhältniss der Ionenkonzentrationen, wie es sich für die Lösungen der einzelnen Elektrolyte vom betreffenden Gehalt aus der Leitfähigkeit ergiebt, und zwar aus der von Rudolphi (Zeitschr. f. phys. Chemie **17**. 385) gegebenen Beziehung zwischen Dissociationsgrad und Konzentration. Die Uebereinstimmung beider Quotienten ist für die HCl — NaCl-Mischung, abgesehen von einem Fall, wo die Differenz unerklärlich geblieben ist, in den verschiedensten Mischungsverhältnissen in Anbetracht der Versuchsunsicherheiten gut, d. h. diese Elektrolyte haben keinen gegenseitigen Einfluss auf die Dissociation; etwas schlechter bei $BaCl_2$ — HCl, vielleicht, weil der Zerfall nicht nur nach der Formel $BaCl_2 = \overset{++}{Ba} + 2\,\overline{Cl}$, sondern auch theilweise nach $BaCl_2 = Ba\overset{+}{Cl} + \overline{Cl}$ stattfindet; noch grösser sind die Unterschiede in der $CuSO_4$ — $MgSO_4$-Mischung, wo vielleicht Aenderungen in den Konzentrationen durch Mischung stattfinden, während wiederum in dem von Schrader (l. c.) untersuchten Fall KJ — KCl gute Uebereinstimmung herrscht. Theoretische Folgerungen über Stromtheilung und Vorgänge im Elektrolyten sind nicht gezogen.

Bezeichnet man mit M_1 und M_2 die durch den Strom überführten Quanta der beiden Kationen, mit A_1 und A_2 die unbekannten Mengen, die an der Kathode abgeschieden sein würden, wenn man die sekundären Reaktionen ausschliessen könnte, so würden $\frac{M}{A} = 1 - n$ die Hittorf'schen Ueberführungszahlen unter den vorliegenden Bedingungen sein. Macht man die Annahme, dass diese dieselben sind, wie in den gleichkonzentrirten einfachen Lösungen, so wird eine Uebereinstimmung von $A = \frac{M}{1-n}$ mit der aus dem Faraday'schen Gesetz nach dem Silbervoltameter berechneten Menge A' obige Annahme gerechtfertigt erscheinen lassen.

Zu dem Zwecke wurden mehrere Messungen der Ueberführungszahlen der einfachen Lösungen verschiedenster Konzentration gemacht,

deren Mittelwerthe hier, weil sie an sich von Interesse sind, tabellarisch zusammengestellt seien:

NaCl	1/10	1/5	1/2	4/5	9/10 normal
Na	0,383	0,378	0,377	0,365	0,365
Cl	0,617	0,622	0,623	0,635	0,635
HCl					
H	0,833	0,836	0,833	0,843	0,841
Cl	0,167	0,164	0,167	0,157	0,159
$BaCl_2$					
Ba	0,421	0,408	0,389	0,383	—
Cl	0,580	0,592	0,611	0,617	—

$MgSO_4$ . . .	1/1	4/8 normal
Mg . . .	0,251	0,253
SO_4 . . .	0,749	0,747
$CuSO_4$ . . .	1/1	2/8 normal
Cu . . .	0,304	0,316
SO_4 . . .	0,696	0,684

Setzt man diese Werthe in obige Formel ein, so ist die Uebereinstimmung zwischen A und A' in den meisten Fällen gut, theilweise sehr gut, abgesehen von den Versuchen mit Mg und Cu, wo vielleicht die Analysen den erforderlichen hohen Ansprüchen an die Genauigkeit nicht genügen. Die Ueberführungszahlen scheinen also in mässigen Konzentrationen durch die Mischung nicht beeinflusst zu werden, und die Schrader'sche Formel auch für grössere Konzentrationen zu stimmen, als er selber annimmt.

Dasselbe Problem verfolgt die Arbeit von H. Hoffmeister:[1] Ueber Stromleitung in gemischten Salzlösungen. Während der Zeiteinheit werden durch den Querschnitt q eines Elektrolyten die Anzahl

$$(1) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad N = q\,U\,\varepsilon\,C\frac{d\pi}{dx}$$

Ionen getrieben. (U Beweglichkeit, C Konzentration, ε elektrostatische Ladung des Ions, $\frac{d\pi}{dx}$ die Potentialgefälle.) Nun ist aber

$$(2) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad \frac{d\pi}{dx} = \frac{I}{q\lambda}$$

(λ das Leitvermögen, I Strom), folglich

$$(3) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad C = \frac{N\cdot\lambda}{U\cdot\varepsilon\cdot I};$$

1) Zeitschr. phys. Chem. 27. 344—353.

alle Grössen sind in absoluten Einheiten zu messen. N wurde analytisch ermittelt, I durch ein Silbervoltameter bestimmt und die Leitfähigkeit nach der Kohlrausch'schen Methode gemessen. Nun ist, wenn u die aus dem Leitvermögen berechnete Beweglichkeit bezeichnet,

$$(4) \; . \; . \; . \; . \; . \quad U\varepsilon = 110{,}2 \cdot u \cdot 10^{-8}\ \text{cm/sek.},$$

ferner, wenn c die in t Sekunden im Silbervoltameter abgeschiedene Silbermenge ist,

$$(5) \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad I = \frac{c}{0{,}01118\, t};$$

ferner, wenn a g des Ions während der Zeit t von der Anode zur Kathode übergeführt sind und das Atomgewicht desselben M ist,

$$(6) \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad N = \frac{a}{Mt}.$$

Unter Berücksichtigung dieser Gleichungen und der Umrechnung der beobachteten Leitfähigkeit k in das absolute Maasssystem resultirt die Schlussgleichung

$$(7) . \; . \; . \; . \; . \; . \quad C = 1{,}0784 \frac{a \cdot k}{M \cdot c \cdot u} 10^{-8}.$$

Verf. untersuchte Mischungen von Silbernitrat und Salpetersäure, sowie von Natriumacetat und Essigsäure in den verschiedensten Konzentrationen. Die Ueberführungszahlen wurden nach Hopfgartner (s. o.) gemessen, die Beweglichkeiten aus der Kohlrausch'schen Tabelle entnommen. Vergleich der so gefundenen Konzentration C mit den nach der Rudolphi'schen Gleichung aus den Dissociationskonstanten berechneten und auf gleich konzentrirte reine wässrige Lösung von Silbernitrat bezüglichen Werthen, ergab für erstere Mischung, dass sich der Dissociationsgrad des Silbernitrats nicht merklich ändert, so lange es im Ueberschuss ist, überschüssige Salpetersäure ihn aber zurückdrängt. Der Dissociationsgrad der Salpetersäure bleibt vom Silbernitrat ebenfalls unbeeinflusst, so lange erstere vorherrscht. In der zweiten Mischung übte die schwach dissociirte Essigsäure der Theorie gemäss keinen Einfluss auf die Konzentration der Natriumionen aus, und die Wasserstoffionen betheiligten sich nicht merklich an der Stromleitung.

Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn Hoffmeister von H. Jahn.[1] Zwar haben Hopfgartner und Hoffmeister bei Verwendung der Kohlrausch'schen Wanderungsgeschwindigkeiten

1) Zeitschr. phys. Chem. 27. 354—356.

übereinstimmende Werthe für die Ionenkonzentration mit den nach Arrhenius aus der Formel

$$a = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$$

berechneten erhalten, doch glaubt Verf., dass bei näherer Prüfung obige Gleichung nur für verdünntere Lösung Geltung behalten kann, so lange die Ionen weit genug voneinander entfernt sind, dass sie nicht störend aufeinander einwirken. Darauf basirt auch die Unanwendbarkeit der Ostwald'schen Gleichung

$$\frac{\left(\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)^2}{V\left(1 - \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}\right)} = \text{konst.}$$

für konzentrirtere Lösungen. Für schwache Elektrolyte ist sie natürlich immer anwendbar, da hier die Ionenkonzentration gering ist. Verf. glaubt mit seiner Gleichung [(7) des vorigen Referates] weiter zu kommen; aus dem bisher vorliegenden Zahlenmaterial ergiebt sich

$$u\, C \sqrt{v} = \text{konst.},$$

wenn v das Volum bedeutet, in dem ein Grammmolekulargewicht des Elektrolyten gelöst ist.

Ueberführungszahlen.

Seit dem Jahre 1890 sind die Messungen von Ueberführungszahlen in den Hintergrund des Interesses getreten, zum Theil wohl deshalb, weil man das Problem durch die bis dahin erschienenen klassischen Arbeiten für erschöpft hielt. Neuerdings sind aber Zweifel an der damals konstatirten Veränderlichkeit der Ueberführungen mit Konzentration und Temperatur aufgetaucht, auch erfordern die von Kohlrausch aufgestellten Tabellen für die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen genauere Kenntniss der Zahlen. Kohlrausch's S. 39—43 besprochene Arbeit enthält eine wohl vollständige Zusammensetzung aller bisher festgestellten Ueberführungszahlen[1] verglichen mit den aus seinen Wanderungsgeschwindigkeitstabellen berechneten Werthen.

Aus dem Jahre 1897 muss noch die Erwähnung zweier italienischer Arbeiten über den Zusammenhang zwischen Temperatur und Ueberführung nachgeholt werden. Die sich widersprechenden Resultate von Bein und Lussana veranlassten A. Campetti zu

1) Wied. Ann. 66. 816—819.

einer Untersuchung: Ueber den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Ionen,[1] in der er mit einem auf konstanten Temperaturen gehaltenen Apparat die Ueberführungszahlen von Kupfer- und Zinksulfat sowie Bleinitrat bestimmte. In folgender Tabelle der Ueberführungszahlen des Anions beziehen sich die Konzentrationen auf wasserhaltiges Salz.

$CuSO_4$	1,93 %	0,636 (15°)	0,612 (47°)	
	4,73 „	0,658 (7°)	0,651 (18°)	0,628 (48°)
$ZnSO_4$	3,93 „	0,666 (15°)	0,674 (46°)	
$Pb(NO_3)_2$	3,36 „	0,495 (8°)	0,509 (15°)	0,493 (45°)

Es scheint also das von Lussana aufgestellte Gesetz, dass die Ueberführungszahl des Anions der Temperatur proportional wachse, nicht begründet zu sein, da die Unterschiede innerhalb der Versuchsfehler liegen. Bei Kupfersulfat scheint es sogar eher umgekehrt zu sein.

Hiergegen wendet sich S. Lussana: Zur Bemerkung von A. Campetti über den Einfluss u. s. w.[2] Von Campetti seien dieselben Fehlerquellen wie von Bein unberücksichtigt gelassen worden, die Ungleichmässigkeit der Temperatur und die daraus entstehenden Konzentrationsverschiebungen durch Diffusion; auch habe Campetti den Satz nicht genügend berücksichtigt, dass die vornehmste Bedingung für das Gelingen der Versuche die Unverändertheit einer zu analysirenden Mittelschicht sei. Durch die Diffusion müssen die Ueberführungszahlen kleiner erscheinen, was besonders bei hohen Temperaturen eintreten, und so die Unterschiede der Ueberführungszahlen mit der Temperatur verwischen wird. Verf. beschreibt einen neuen Apparat, der die Diffusion und insbesondere die Veränderung der Konzentration der Mittelschichten gänzlich ausschliesst und findet seine früheren Untersuchungen und somit sein oben erwähntes Gesetz bestätigt.

Die Ueberführungszahlen von Zn- und Cd-Salzen in sehr verdünnten Lösungen bestimmte G. Kümmell.[3] Die grossen Werthe, die von Hittorf und Anderen für die Ueberführungszahlen des Anions bei Zink- und Cadmiumsalzen erhalten sind (sie wuchsen sogar bei grösseren Konzentrationen über 1), lassen vermuthen, dass bei den höheren Konzentrationen komplexe Ionen auftreten, die erst bei grösseren Verdünnungen verschwinden. Verfasser machte Mes-

1) Atti della R. Acc. delle Szienze di Torino **32**. 735—745 (1897). Nuovo Cim. **6**. 410—414 (1897).

2) Riv. Scientific. e Industr. di Firenze **29**. 288—295. Nuov. Cim. **6**. 414 bis 417 (1897).

3) Wied. Ann. **64**. 655—679 (1898).

sungen in sehr verdünnten Lösungen, um zu zeigen, dass bei diesen die Ueberführungszahlen einen Grenzwerth erreichen.

Störend bei den Versuchen wirkt die Wasserstoffabscheidung und Hydroxydbildung bei geringen Stromdichten. Verf. erklärt dieselben durch Betheiligung der in der Flüssigkeit von dem Glase gelösten Alkalisalze; bei ganz reinem Wasser bleibt die Hydroxydbildung aus, ebenso wie nach Zusatz von Säure, während sie in Wasser, das längere Zeit in Glasgefässen stand, sowie in durch Alkalisalz verunreinigten Lösungen sofort eintritt, weil durch das abgeschiedene Alkali die Flüssigkeit an der Kathode alkalisch wird. Auch der Sauerstoff, der in der Elektrode gelöst ist, ist von Einfluss; die Hydroxydbildung tritt leichter an Platin- und Nickelkathoden, die bekanntlich leicht Sauerstoff lösen, auf, als an Cadmium-, Zink- und Kupferelektroden; elektrolytische Sättigung der Platinkathode mit Wasserstoff verhindert die Oxydbildung. Primäre Wasserzersetzung als Ursache hält Verf. für unwahrscheinlich. Ein Vergleich der ausgeschiedenen Menge Metall mit einem Silbervoltameter zeigte, dass die Ausscheidung innerhalb der Versuchsfehler dem Faraday'schen Gesetz entspricht. Für die Ueberführungszahlen wurden Gefässe benutzt, deren Form aus Fig. 6 ersichtlich ist. In dem die beiden Abtheilungen verbindenden Halse befand sich chemisch reine Baumwolle, so dass das obere Gefäss abgehoben werden konnte, ohne dass Flüssigkeit verloren ging. Die Anode (unten) bestand aus reinem Metall (Cadmium oder Zink, je nachdem Cadmium- oder Zinklösungen untersucht wurden), die Kathode aus Platin. Auf die Unveränderlichkeit der Mittelschicht wurde geachtet. Die bei 40—60 Volt und $0{,}7 \times 10^{-8}$ bis 3×10^{-8} Ampère erhaltenen Resultate enthält umstehende Tabelle.

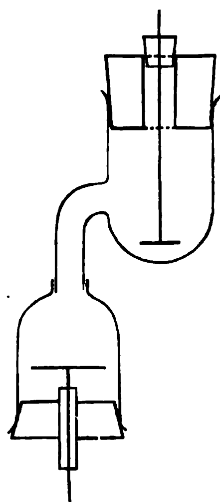


Fig. 6.

In ihr bedeutet η g-Aequivalent pro ccm, n die Ueberführungszahl des Anions. Einfluss der Konzentration ist nicht zu erkennen. Die Temperatur ist vermuthlich Zimmertemperatur. Zur Kontrolle bestimmte Verfasser die Ueberführungszahlen durch Messung des Verhältnisses der elektromotorischen Kräfte von Zellen mit und ohne Diffusion (vergl. Intosh, S. 94 dieses Jahrbuchs) und erhielt für $CdCl_2$ n = 0,572 und für $ZnCl_2$ n = 0,585 in guter Uebereinstimmung mit den auf dem anderen Wege gefundenen. Die aus diesen Zahlen berechneten Werthe für die Wanderungsgeschwindigkeiten sind für

Cd 46×10^{-7} und für Zn 43×10^{-7}. Die aus CdJ_2 berechneten Zahlen zeigen jedoch, dass bei Verdünnungen bis 0,0025 normal wahrscheinlich noch immer komplexe Ionen vorhanden sind.

	1000 η	n		1000 η	n
$ZnCl_2$	0,01	0,604	$ZnBr_2$	0,01	0,607
	0,0052	0,621		0,0053	0,609
	0,0026	0,583		0,0027	0,584
	Mittel	0,603		Mittel	0,600
ZnJ_2	0,0098	0,602	$CdCl_2$	0,01	0,565
	0,0049	0,586		0,0056	0,581
	0,0025	0,579		0,0028	0,581
	Mittel	0,589		Mittel	0,576
$CdBr_2$	0,01	0,575	CdJ_2	0,01	0,554
	0,005	0,585		0,0053	0,561
	0,0026	0,593		0,005	0,543
	Mittel	0,584		0,0025	0,550
				Mittel	0,552

Gleiche Untersuchungen an Sulfaten von Zn und Cd ergaben zunächst, dass die Metallabscheidung grösser schien, als dem Faraday'schen Gesetz entspricht, und zwar durch Bildung eines basischen Salzes. Wurde dieselbe in Rechnung gesetzt, so ergab sich, dass die Abscheidung äquivalent stattgefunden hatte. Die Ueberführungszahlen des SO_4 sind für $ZnSO_4$ $n = 0,664$, für $CdSO_4$ 0,619 bei den Verdünnungen 1000 $\eta = 0,01 - 0,003$. Messung mit Hülfe von Ketten ergab bei $ZnSO_4$ keine, bei $CdSO_4$ gute Uebereinstimmung. Doch zeigt der aus diesen Zahlen berechnete Werth für den Grenzwerth der Leitfähigkeit im Vergleich mit direkt gemessenen Werthen, dass der Grenzwerth der Ueberführungszahlen hier ebenfalls noch nicht erreicht ist, sondern dass die Lösungen bei den hier angewandten Verdünnungen noch Ionenkomplexe enthalten.

Als Fortsetzung seiner Veröffentlichungen vom Jahre 1892 (Wied. Ann. **46**. 29) erschien eine Untersuchung von W. Bein: Zur Bestimmung der Ueberführung bei der Elektrolyse verdünnter wässeriger Salzlösungen.[1] Nach einer vollständigen Litteraturübersicht über die Ueberführungszahlen bespricht Verfasser den Einfluss der Ausbreitung der Zersetzungsprodukte durch den elektrischen Strom sowie denjenigen der Diffusion auf die Bestimmung der Ueberführung. Die Ausbreitung ist bei weitem die gefährlichste

1) Zeitschr. phys. Chem. **27**. 1—54.

und am schwersten zu vermeidende Fehlerquelle, so dass gegen sie im Allgemeinen alle anderen die Konzentrationsverhältnisse verschiebenden Ursachen (Diffusion u s. w.) zu vernachlässigen sind. In vielen Fällen kann man den Fortgang der Ausbreitung beobachten, z. B. wenn die Ionen gefärbt sind, oder durch Indikatoren oder an dem verschiedenen Lichtbrechungsvermögen der Schichten, und den Versuch abbrechen, bevor die Mittelschicht in den Bereich der Ausbreitung gezogen ist. Das Unverändertbleiben der Mittelschicht bietet im Allgemeinen eine ausreichende Garantie für das Gelingen des Versuches. Verfasser giebt theoretische Betrachtungen über die Ausbreitungsgeschwindigkeit und praktische Winke, wie der störende Einfluss der Ausbreitung vermieden werden kann, ferner eine genaue Beschreibung nebst Figuren von fünf von ihm konstruirten Apparaten:

1. Für Lösungen von mittlerer Konzentration (ca. $^1/_8$ bis $^1/_2$ normal) bei Temperaturen von 0—50°; Trennung der Kathoden- von der Anodenlösung durch einen Quetschhahn; 2. für $^1/_8$—$^1/_{20}$ normal Lösungen $t > 50°$; Trennung durch Abfluss; 3. für konzentrirtere Lösungen und beliebige Temperatur; Trennung durch Heben eines Quecksilberniveaus; 4. dasselbe für verdünnte Lösungen ($^1/_{20}$ bis $^1/_{200}$ normal); 5. Trennung durch Schliffhähne (sonst wie 4).

In folgenden Tabellen sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt: n bedeutet die Ueberführungszahlen des Anions. Für HCl und KCl sind die nach den darunter stehenden Formeln berechneten Werthe neben die beobachteten gesetzt.

HCl

	$t°$	n_{Cl} beob.	n_{Cl} ber.
für $^1/_{100}$ normal und darunter			
	9°	0,167	0,165
	50°	0,199	0,202
	96,5°	0,252	0,244
für $^1/_5$ bis $^1/_{20}$ normal			
	16,5°	0,170	0,182
	77°	0,219	0,226
für 4 normal			
	97,5°	0,393	—

$$n_{t°} = n_{0°} + 9 \times 10^{-4}\, t$$
$$n_{0°} = 0,157.$$

Aenderung der Zahlen im Gebiete von $^1/_5$ bis $^1/_{200}$ normal nicht nachweisbar.

NaCl

für $^1/_{100}$ normal und darunter

t^0	n_{Cl} beob.	n_{Cl} ber.
10°	0,615	0,615
51°	0,583	0,584
97°	0,547	0,550

für $^1/_8$ bis $^1/_{20}$ normal

12°	0,613	0,613
76°	0,578	0,566
95°	0,557	0,552

für 4 normal.

20,5°	0,677	—
97°	0,567	—

$$n_{t^0} = n_{0^0} - 7{,}4 \times 10^{-4}\, t$$
$$n_{0^0} = 0{,}622.$$

Zwischen $^1/_3$ und $^1/_{200}$ normal Aenderung der Ueberführungszahlen nicht nachweisbar.

KCl

11°	0,503
76°	0,513

$^1/_5$ bis $^1/_{100}$ normal unabhängig von der Konzentration; Abhängigkeit von der Temperatur gering.

LiCl

t	$^1/_{100}$ n.	$^1/_5$ bis $^1/_{20}$ n.
20°	0,624	0,672
97°	0,621	0,610

Abhängig von der Temperatur nur bei konzentrirteren Lösungen.

	t^0	norm.	n_{Cl}
NH_4Cl	20	0,053	0,507
RbCl	22	0,053	0,515
CsCl	20	0,051	0,508
TlCl	22	0,01	0,516

$CaCl_2$

	$^1/_{100}$	$^1/_{20}$	$^1/_{10}$	$^1/_4$	4 normal
$t = 22^0$	0,553	0,583	0,595	0,608	0,718
49°	0,555	—	—	—	—
96,5°	0,530	—	—	—	0,79

Die Ueberführung ändert sich im Bereich mässiger Verdünnungen bei höherer Temperatur wenig mit der Verdünnung, doch stark bei niederer Temperatur (vielleicht geringe hydrolytische Spaltung!).

$BaCl_2$

normal	t	n_{Cl}	t	n_{Cl}	t	n_{Cl}
0,01	10°	0,559	50°	0,525	97°	0,515
0,08	10	0,571	76	0,553	97	0,545
0,2	12	0,583	76	0,560	97	0,554
0,28	11	0,584	—	—	—	—

Aenderung mit der Verdünnung ist ziemlich gleich bei den verschiedenen Temperaturen.

$CdCl_2$

norm. =	$t =$	$n_{Cl} =$
0,01	20°	0,557
0,057	22	0,568
0,057	96	0,473
0,14	22	0,568
0,14	96	0,473
0,25	8	0,567
0,25	97	0,574
4,0	24	0,657
4,0	97	0,960
4,0	97,5	0,966

Bei niederer Temperatur scheint die Aenderung mit der Verdünnung gering zu sein, bei hoher stark, da hier die hydrolytische Spaltung schnell anwächst.

CH_3COOAg für 0,036 normal

$t =$	24°	50°	96°
$n_{CH_3COO} =$	0,413	0,412	0,440

Keine Uebereinstimmung mit den von Hittorf und von Nernst und Loeb erhaltenen Zahlen.

H_2SO_4 0,05 normal

$t =$	11°	23°	96°
$n_{SO_4} =$	0,175	0,200	0,304

$$n_{t^0} = n_{0^0} + 15 \times 10^{-4}\, t$$
$$n_{0^0} = 0{,}160.$$

Grosse Abweichung von den Zahlen Hittorf's.

$CuSO_4$ $^1/_5$ bis $^1/_{100}$ normal

$t =$	0°	15°	50°	76°
$n_{SO_4} =$	0,613	0,632	0,607	0,622

Scheinbares Maximum bei 15°. Ueber 80° vollständige Zersetzung.

$AgNO_3$

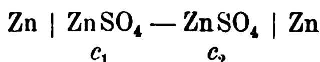
normal =	0,05	0,058	0,064	0,037	0,049	0,058
$t =$	76°	79	74	96	94	96
$n_{NO_3} =$	0,517	0,516	0,518	0,482	0,507	0,518

0,037 bei 96° weist auf Zersetzung hin.

Substanz	Normalität	t^0	n_{Anion}
$SrCl_2$	0,01	21	0,560
"	0,05	20	0,575
$MgCl_2$	0,05	21	0,615
$MnCl_2$	0,05	18	0,613
$CuCl_2$	0,05	23	0,595
$CoCl_2$	0,05	18	0,585
"	2,8	25	0,737
"	2,8	27	0,736
"	2,8	97	0,790
NaBr	0,05	22	0,625
KJ	0,05	25	0,505
HNO_3	0,05	25	0,172
$NaNO_3$	0,05	19	0,629
Tl_2SO_4	0,05	23	0,528
$MgSO_4$	0,05	24	0,541
Na_2CO_3	0,027	23	0,600
"	0,027	23	0,581
K_2CO_3	0,02	22	0,435
NaOH	0,04	25	0,799
NH_4OH	0,05	21	0,562
$Ca(OH)_2$	0,03	24,5	0,786
$KMnO_4$	0,05	23	0,599
Oxalsäure	0,05	26	0,214
Bernsteinsäure	0,01	23	0,239

Zu bemerken ist noch, dass, was auch **Lussana** schon gefunden zu haben meinte, bei konzentrirten Lösungen bei Steigerung der Temperatur die Ueberführungszahl in einigen Fällen sich von 0,5 zu entfernen scheint, im Gegensatz zu den verdünnteren Lösungen.

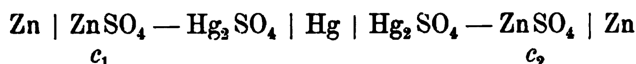
Die Ueberführungszahl des Wasserstoffs suchte auf anderem Wege D. Mc. Intosh zu bestimmen.[1] Nach einer von Helmholtz gegebenen Theorie verhalten sich die elektromotorischen Kräfte von Konzentrationsketten mit Diffusion zu denen ohne Diffusion wie $v : u + v$; u und v sind die Ionengeschwindigkeiten; es liegt nahe, die Messung solcher Zellen zur Bestimmung von Ueberführungszahlen zu benutzen, was für Zellen nach dem Schema



$$\underset{}{Zn} \mid \underset{c_1}{ZnSO_4} - \underset{c_2}{ZnSO_4} \mid Zn$$

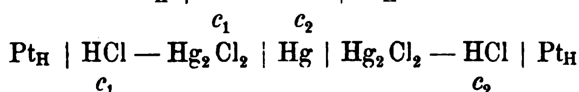
als Zelle mit Diffusion, und

1) Journ. of phys. Chemistry. 2. 273—288.



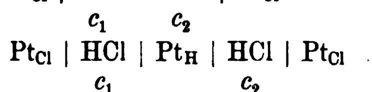
als solche ohne Diffusion bereits mit Erfolg geschehen ist. Verf. versucht nun nach analoger Methode unter Anwendung von Gaselektroden die Ueberführungszahlen des Wasserstoffs in Säuren zu bestimmen. Es zeigte sich jedoch, dass für die Anwendbarkeit der Helmholtz'schen Theorie die Nichtflüchtigkeit und Nichtlöslichkeit des Elektrodenmaterials bedingend ist; die Zahlen für die Ueberführung des Anions, die mit Zellen





erhalten wurden (als „Elektrodenmaterial" ist hier H_2 aufzufassen), wichen bedeutend von den auf anderem Wege gefundenen Ueberführungszahlen ab, und zwar waren sie niedriger. Doch konnte konstatirt werden, dass die Ueberführungszahlen in HCl, HBr, HJ, H_2SO_4 und $C_2O_4H_2$ sich mit der Konzentration zwischen 1 und 0,001 normal nicht änderten (was nebenbei auch eine Bedingung für die Anwendbarkeit der Helmholtz'schen Theorie ist). Versuche mit Jod-, Chlor- und Brom-Elektroden, um die Ueberführungszahl des Wasserstoffs zu messen mit Ketten nach dem Schema





ergaben ganz inkonstante und fehlerhafte Werthe.

Vergleich der gefundenen elektromotorischen Kräfte mit den nach der Nernst'schen Theorie berechneten zeigten, dass jene für die Ketten mit Diffusion meist etwas niedriger, für Ketten ohne Diffusion meist etwas höher, als die berechneten waren.

Die Notiz von Bancroft über die Ueberführungszahlen des Wasserstoffs,[1] in der er konstatirt, dass die Ueberführungsbestimmungen unter sich besser übereinstimmen (0,159—0,167), als mit der Ueberführungsberechnung nach Kohlrausch (0,178), ist jetzt insofern veraltet, als in der S. 43 u. 87 erwähnten Arbeit von Kohlrausch die Ueberführungszahlen des H zu 0,160—0,167 neu berechnet sind, je nach den Konzentrationen, die bei den zum Vergleich herangezogenen Bestimmungen benutzt sind, so dass die Uebereinstimmung mit den Beobachtungen nichts zu wünschen übrig lässt.

1) Journ. of the phys. Chemistry. 2. 496, 497.

Dielektrische Leitfähigkeit.

Eine neue Methode zur Messung von Dielektricitätskonstanten beschreibt S. A. Erskine.[1] Lässt man zwei Stromkreise aufeinander einwirken, die beide einen Kondensator enthalten, während in dem einen, dem primären, durch eine Funkenstrecke elektrische Schwingungen erzeugt werden, so ist die Intensität im sekundären Stromkreis abhängig von der Kapazität des in ihr befindlichen Kondensators. Bei passender Wahl des Kondensators im Primärstrom kann man die Variation der sekundären Stromintensität mit der Sekundärkapazität ausserordentlich gross machen. Als Indikator für die Sekundärstromstärke wurde die Entmagnetisirung einer aus mehreren kleinen Magneten zusammengesetzten Magnetnadel benutzt. Die mathematischen Entwicklungen des Zusammenhanges zwischen Sekundärstrom und Sekundärkapazität müssen im Original nachgelesen werden, da sie sich im Auszug nicht wiedergeben lassen. — Die folgende Tabelle enthält die Messresultate (*D* sind die Dielektricitätskonstanten).

Substanz	Temperatur	*D*
Benzol	19	2,27
Xylol (alt)	18	2,37
Xylol (neu)	19,5	2,35
Toluol	18	2,38
Cymol	21	2,23
Petroleum	18,5	2,03
Schwefelkohlenstoff	21	2,58
Terpentinöl (käuflich)	20	2,28
Terpentinöl (rechtsdrehend)	22	2,29
Terpentinöl (linksdrehend)	22	2,26

P. Drude wiederholt in einem Vortrag über das Verhalten der Substanzen gegen elektrische Schwingungen[2] im Wesentlichen die schon im Jahrb. **4**. S. 99—108 besprochenen Versuche. Er betont, dass in allen Fällen anomaler Absorption auch anomale Dispersion der Dielektricitätskonstanten auftritt, d. h. die Dielektricitätskonstante nimmt mit abnehmender Schwingungsperiode stark ab. Man kann die eine aus der anderen berechnen, wenn man in der Flüssigkeit kleine Theilchen mit gewisser Leitfähigkeit annimmt (s. Löwe, S. 97). Auch Wasser hat nach einer vorläufigen Mittheilung

---

1) Wied Ann. **66**. 269—283.

2) Elektrochem. Zeitschr. **4**. 492, 493.

desselben Verf.[1]: Ueber die Absorption kurzer elektrischer Wellen durch Wasser, eine mit abnehmender Wellenlänge zunehmende elektrische Dispersion, die bei Wellenlängen von 10 cm schon merklich ist.

In engem Zusammenhang hiermit steht eine Arbeit von K. F. Löwe: Experimental-Untersuchung über elektrische Dispersion einiger organischer Säuren, Ester und von 10 Glassorten.[2] Zunächst zeigte sich, dass bei den Benzoësäureestern und Fettsäureestern die Uebereinstimmung zwischen den nach der Nernst'schen und den nach der Drude'schen Methode bestimmten Dielektricitätskonstanten trotz der verschiedenen Schwingungsperioden eine sehr gute ist, dass also diese Körper weder anomale Dispersion noch Absorption haben. — Berechnungen des Absorptionskoeffizienten $\varkappa$ nach der Drude'schen Formel

$$\varkappa = \operatorname{tg}\frac{\varphi}{2}, \quad \operatorname{tg}\varphi = \frac{1}{\varepsilon}\sqrt{(\varepsilon_\infty - \varepsilon)(\varepsilon - \varepsilon_0)},$$

worin ε_∞ und ε die Dielektricitätskonstanten bei langsamen resp. schnellen Schwingungen bedeuten, ε_0 das Quadrat des Brechungsexponenten, stimmen dem Gange und der Grössenordnung nach mit den Beobachtungen überein. Es ist also auch bei den Substanzen, die anomale Dispersion zeigen, die Dielektricitätskonstante merklich grösser für langsame Schwingungen als für schnelle Schwingungen. Die Dielektricitätskonstanten des Akonitsäureesters und Benzoëmalonsäureesters steigen bei schnellen Schwingungen mit steigender Temperatur, zeigen dies abnorme Verhalten aber nicht bei langsamen Schwingungen, wo sie abnehmen. Aus den am Schluss ausgeführten Rechnungen, deren Wiedergabe hier zu weit führen würde, sei hervorgehoben, dass nach der dort entwickelten Theorie die Leitfähigkeitsgrenze des Mediums, bei der noch Werthe für die Dielektricität auf $^1/_2$% genau erhalten werden können, bei den Schwingungen des Nernst'schen Saiteninduktors (Wellenlänge $= 2 \times 10^7$ cm) $0{,}85 \times 10^{-18}$ ist, während mit dem Drude'schen Apparat noch Körper untersucht werden können, die eine Leitfähigkeit von $2{,}25 \times 10^{-13}$ haben, (Wellenlänge $= 75$ cm).

Zur Kenntniss der Dispersion im elektrischen Spektrum hat E. Marx[3] Messungen des Brechungsexponenten z. B. von Wasser, Benzol und Aethylalkohol mit elektrischen Schwingungen verschie-

1) Wied. Ann. **65**. 499—503.
2) Wied. Ann. **66**. 390—410 und 582—596.
3) Wied. Ann. **66**. 411—434 und 597—622.

dener Amplitude mit einem Apparat angestellt, in dem die Schwingungen durch einen dem Blondlot'schen nachgebildeten Erreger erzeugt wurden. Im Spektrum des Benzols vom Ultravioletten bis zum Gebiet des Brechungsexponenten für ∞ lange Wellen befindet sich nur ein Absorptionsstreifen. Interessanter liegen die Verhältnisse beim Wasser. Zunächst ist der Temperaturkoeffizient des Brechungsexponenten zwischen 8—50° für 35 cm bis ∞ lange Wellen derselbe, bei tieferen Temperaturen scheint er anzuwachsen. Ist d die Dielektricitätskonstante und λ die Wellenlänge, so findet sich für das Wasser folgende Zusammenstellung:

	d	λ
Nernst	80	35000
Cohn und Zeemann . .	79,4	1300
Cole	80,82	600
Drude	80,6	205
Drude	81,67	75
Marx	83,73	53
Drude	83,60	44,1
Marx	82,50	36,5
Cole	77,44	5
Marx	85,00	3,2
Lampa	80,45	0,8
Lampa	88,45	0,6
Lampa	90,23	0,4

Aus dieser, sicherlich nicht aus in Bezug auf die Sicherheit gleichwerthigen Zahlen bestehenden Tabelle leitet Verf. folgende Regel ab: In der Kurve Brechungsexponent als Ordinate, Schwingungsdauer als Abscisse folgen die Maxima und Minima der Brechungsexponenten annähernd in Doppeloktaven der Grundschwingung mit immer schwächer werdender Intensität. Daraus folgt, dass im Ultravioletten viele Absorptionsstreifen auftreten, was mit dem aussergewöhnlich grossen Brechungsexponenten des Wassers für ∞ lange Wellen zusammenhängt.

Im Uebrigen sind die Betrachtungen des Verf. mehr von rein physikalischem Interesse und würde eine eingehendere Wiedergabe hier zu weit führen.

Elektrische Energie.

Allgemeines.

Ueber ein Gesetz der Elektricitätserregung berichtet A. Coehn[1]. Das Problem der Berührungselektricität besteht darin, ein allgemeines Gesetz aufzustellen, das den Sinn wie auch den quantitativen Betrag der bei der Berührung heterogener Stoffe auftretenden Elektricitätserzeugung auf Grund irgend einer Beziehung zu chemischen oder physikalischen Eigenschaften vorherzusagen gestattet. Für Leiter ist dieses Problem z. B. als gelöst zu betrachten, insbesondere für die Berührung zweier leitender Flüssigkeiten, wie auch für die Berührung von Metall und Flüssigkeit (Lösungstension), nicht aber für Nichtleiter. Verfasser unterscheidet nach dem Vorgange Boltzmann's zwischen Strömungselektricität (Galvanismus) und Vertheilungselektricität (Guerickismus), deren erstere mit der Leitfähigkeit, letztere mit der Dielektricitätskonstanten zusammenhängt. Bei jedem Stoffe ist die Möglichkeit für die Existenz beider vorhanden. Wasser z. B. hat eine Leitfähigkeit, die dem Galvanismus, und eine Dielektricitätskonstante, die dem Guerickismus entspricht.

Die Metalle, deren Dielektricitätskonstante wir nicht kennen, lassen sich nach dem Galvanismus ordnen, und zwar nach dem Maass der Fähigkeit, Elektricität transportirende Theilchen in eine Lösung hineinzusenden, d. h. nach den Lösungstensionen oder allgemein nach dem Maass der Aenderung, den sie bei dem Vorgang erleiden (z. B. Oxydationsfähigkeit). Verf. ordnet die Dielektrika und Nichtleiter nach dem von ihm gefundenen Gesetz: Stoffe von höherer Dielektricitätskonstante laden sich positiv bei der Berührung mit Stoffen von niederer Dielektricitätskonstante. Es gilt, diesen Satz experimentell zu prüfen.

Von älteren in dieses Gebiet schlagenden Versuchen findet sich zunächst die von Ries beobachtete Elektricitätserregung verschiedener Substanzen gegen Seide, Wolle und Leinen.

+ Diamant	über	6,25
+ Topas	„	6,56
+ Bergkrystall	„	4,5
+ Kalkspath	„	8—8,5
+ Glimmer	„	4—8
+ Polirtes Glas	„	4—7.

1) Wied. Ann. 64. 217—232.

— Kolophonium	„	2,5
— Siegellack	„	4,3
— Schwefel	„	2—4
— Schellack	„	2,8—3,7

Hinter jeden Stoff ist die Dielektricitätskonstante gesetzt. + bedeutet positive, — negative Ladung gegen Seide, Wolle und Leinen. Es scheint also die Dielektricitätskonstante der letzteren zwischen 4,3 und 4,5 zu liegen. In gleicher Weise geben die von Riecke, Ritter und Hoorweg aufgestellten Spannungsreihen, ferner besonders die von Faraday mit einer abgeänderten Form der Armstrong'schen Dampfstrahlelektrisirmaschine gefundene, völlige Bestätigungen des Satzes. Für weitere Untersuchungen der Reibung flüssiger Isolatoren an festen benutzt Verf. das von Reuss entdeckte, von G. Wiedemann und Quincke eingehend untersuchte Phänomen der Fortführung schlecht leitender Flüssigkeiten durch Kapillarröhren unter dem Einfluss einer an die beiden Enden der in der Kapillare befindlichen Flüssigkeit gelegten Spannung. Hat die Flüssigkeit höhere Dielektricitätskonstante als das Material der Kapillarröhre, so ladet sie sich positiv, und es findet Wanderung im Sinne der positiven Richtung des Stromes statt, d. h. nach dem negativen Pol der Arbeitsbatterie; Stoffe mit kleinerer Dielektricitätskonstante wandern nach entgegengesetzter Richtung. Die Quincke'schen Versuche bestätigen dies vollkommen. So wanderte Wasser (80) und Alkohol (26) stets in der positiven, Terpentin (2,2) in der negativen Richtung des Stromes bei der Berührung mit Glas (5 — 6). Verf. hat eine grosse Anzahl von Flüssigkeiten in ihrem Verhalten gegen Glas und Schwefel untersucht; benutzt wurden zugeschmolzene, heiss in Wasser getauchte, in Folge dessen mit zahllosen feinen Sprüngen versehene Glasröhrchen resp. in eine Glasröhre eingestampftes Schwefelpulver. Verf. findet (mit alleiniger Ausnahme des Chloroforms) durchweg Bestätigung seines Gesetzes. Die Frage, ob die Steighöhe, bis zu welcher verschiedene Flüssigkeiten durch die gleiche elektromotorische Kraft getrieben werden, im Zusammenhang mit der Dielektricitätskonstanten der Flüssigkeiten steht, beabsichtigt Verf. in einer späteren Arbeit eingehend zu untersuchen. Dass ein derartiger Zusammenhang besteht, folgt bereits mit Sicherheit aus den Beobachtungen Tereschin's, der für die Steighöhen von Wasser, Methylalkohol und Aethylalkohol nach Reduktion der beobachteten Werthe unter Berücksichtigung der Dichten folgende Werthe fand:

Wasser	642,
Methylalkohol	244,
Aethylalkohol	160.

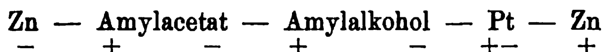
Diese Zahlen stehen im Verhältniss von 85,6 : 32,6 : 22,3, kommen also dem Verhältniss der Dielektricitätskonstanten nahe.

Der Verf. betont ausdrücklich, dass von solchen Untersuchungen und Betrachtungen solche Körper ausgeschlossen sind, die bei der „Ueberführung" irgend welche Veränderung erleiden. Bei Stoffen, die oxydirt oder reduzirt werden, wird die Erscheinung unrein, weil sie sich im Lauf des Versuches verändern und deshalb eine andere Ladung gegen das sie umgebende Material annehmen können. Vor allem sind Metalle ausgeschlossen, weil sie bei der Ueberführung z. B. in Wasser Ionen aussenden und daher hier nicht mehr der der Dielektricitätskonstanten entsprechende Guerickismus, sondern der der Lösungstension entsprechende Galvanismus in Betracht kommt.

So fand denn auch O. A. Heydweiller in einer Arbeit über die Berührungselektricität zwischen Metallen und Flüssigkeiten,[1] dass bei Ueberführungsversuchen von in Flüssigkeiten suspendirten feinen Metalltheilchen Unregelmässigkeiten auftreten. Manchmal war die Bewegungsrichtung unzweideutig und kehrte sich bei jedem Stromwechsel um, manchmal gingen die Theilchen bald mit, bald gegen den Strom, wechselten nach kurzer Dauer des Stromdurchgangs die Richtung oder kehrten beim Polwechsel nicht um. Für Mischungen aus Aceton und Wasser oder Chloroform und Aceton in verschiedenen Verhältnissen findet sich für alle Metalle ein ziemlich regelmässiger Uebergang aus einer Bewegungsrichtung in die andere, der im allgemeinen bei um so höherer Dielektricitätskonstante des Mediums auftritt, je näher das Metall dem positiven Ende der Spannungsreihe liegt. Ausnahmen liegen aber unzweifelhaft vor: Gold und Platin laden sich positiv in Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol (*DC.* = 34, 25, 15), negativ in Amylacetat (*DC.* = 5). Gold zeigt ferner in Benzol —Bewegung (*DC.* = 2,3) während es in Terpentin (*DC.* = 2,2) + Bewegung zeigt. Verf. betrachtet diese Ausnahmen vom Standpunkt der Nernst'schen Theorie und meint, dass die Annahme negativer Metallionen im Alkohol nicht allzu absurd sei; eine andere Erklärung ist, dass positive Ionen aus der Lösung an das Metall treten und dort eine feste Lösung bilden.

Eine Bestätigung des Coehn'schen Gesetzes scheint sich in folgendem Versuch zu finden. Wie bemerkt, ladet sich Platin in Amylalkohol positiv, Zink in Amylacetat negativ, ferner Zink in Berührung mit Platin positiv und nach dem Coehn'schen Gesetz Amylalkohol (*DC.* = 16) positiv gegen Amylacetat (*DC.* = 5). In der Kette

1) Wied. Ann. 66. 535—539.



treten also lauter Potentialdifferenzen auf, die einen Strom von rechts nach links ergeben würden. Messungen mit einem Kapillarelektrometer bestätigten den Schluss; der Ausschlag desselben zeigte 0,005 Volt an, wuchs dann aber langsam auf den sechsfachen Betrag; letzterer ist jedenfalls nur eine untere Grenze, da die Kombination jedenfalls nur ausserordentlich kleine Elektricitätsmengen zu liefern im Stande ist, die Kapacität des Elektrometers aber dagegen sehr beträchtlich und der das Instrument durchfliessende Strom hier nicht mehr zu vernachlässigen ist.

In einer Gegennotiz: Ueber das Ladungsgesetz für Dielektrika, konstatirt A. Coehn[1], dass die Versuche Heydweiller's das von ihm aufgestellte Ladungsgesetz nicht berühren. Im Uebrigen sind diese Versuche interessant, weil man daraus vielleicht Schlüsse auf die längst gesuchte Dielektricitätskonstante der Metalle ziehen kann. Verf. theilt mit, dass er vorläufige Versuche mit Metalldiaphragmen (in Glasröhren festgestampftes Metallpulver) gemacht habe, die auf eine unzweideutige positive Ladung der Metalle gegen Wasser, also auf eine höhere Dielektricitätskonstante als Wasser schliessen lassen.

Ueber die Berührungselektricität von Metallen machte S. Erskine Murray[2] ausgedehnte Versuche. Zunächst stellte er fest, dass nichtleitende Ueberzüge, die nur die Berührungsstellen frei lassen, nur von geringem Einfluss auf das Potential sind. Ferner wurde der Temperaturkoeffizient der Berührungselektricität bestimmt. Es scheint, dass die Spannung aller Metalle gegen Gold von 16° sich mit sinkender Temperatur (bis — 200°) dem Werth 0,4 Volt nähert. Der Temperaturkoeffizient ist positiv. Flüssigkeitsüberzüge verändern das Potential der Metalle gegeneinander sehr (wie zu erwarten war), Gashäute haben hingegen keinen wesentlichen Einfluss. Doch hat z. B. Zinn, welches von Sauerstoff umgeben ist, eine negative Spannung gegen Zinn, das von Luft umgeben ist. Erklärungen dieser und anderer zahlreicher Beobachtungen gleicher Art werden nicht gegeben.

Von drei Mittheilungen über die mechanischen, chemischen und physikalischen Veränderungen, welche die verschiedenen Körper durch Magnetisirung erleiden von Hurmucescu ist die letzte[3], die in das Berichtsjahr fällt, von elektrochemischem

1) Wied. Ann. **66**. 1191—1193.
2) Proc. Roy. Soc. Lond. **63**. 113—146.
3) Arch. des Sciences Phys. et Nat. (4) 5. 27—53. Beiblätter **22**. 681.

Interesse. Tauchen zwei Eisenelektroden in eine Flüssigkeit, die chemisch auf sie einwirken kann, und ist zwischen den Elektroden eine Differenz der Magnetisirung vorhanden, so entsteht eine elektromotorische Kraft, deren Grösse Verf. aus Intensität der Magnetisirung, elektrochemischem Aequivalent und Dichte der Flüssigkeit annähernd zu berechnen sucht. Bei den Versuchen mit Eisen war die höher magnetisirte Elektrode stets positiv. Die elektromotorische Kraft ist von der Richtung des magnetisirenden Feldes (H), der angewandten Säure und ihrer Konzentration und von dem Sättigungsgrade mit Eisensalzen unabhängig. Wollaston-Elektroden aus 0,05 cm dicken Eisendrähten, deren eine im magnetischen Felde lag, die andere unmagnetisch war, in Schwefelsäure ergaben:

E. M. K.	H (C.G.S.)
0,0020	916
0,0045	1733
0,0069	2566
0,0083	2981
0,0095	3422
0,0102	3812
0,0117	4548
0,0133	6105
0,0140	7320
(0,0080	2785)

Die Kurve ist ähnlich derjenigen der Intensität der Magnetisirung mit der Feldstärke. Nickel- und Wismuthelektroden wurden ebenfalls untersucht. Befindet sich die Berührungsfläche zwischen Magnet und Flüssigkeit am Pol, und ist die Flüssigkeit mit dem Salze des benutzten magnetischen Körpers gesättigt, so ist die im Felde liegende Elektrode negativ gegen die ausserhalb derselben befindliche; ist kein Salz in der Flüssigkeit, so ist die elektromotorische Kraft viel kleiner und von entgegengesetztem Vorzeichen.

G. Bodländer hat eine ausgedehnte Schrift über langsame Verbrennung[1] veröffentlicht, in der er das sehr reichhaltige Material über Oxydationsvorgänge, besonders über langsame Oxydation, erschöpfend zusammenträgt und in übersichtlicher Weise darstellt, sowie vom Standpunkt der theoretischen Forschung, insbesondere der kinetischen Anschauungen und der modernen Theorien der Elektricitätserregung, erläutert. Wegen des grossen Umfanges und des zum Theil geschichtlichen Charakters der Arbeit kann hier die Wieder-

1) Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. S. 385—488.

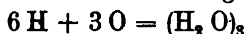
gabe der Kapitel, die sich nicht direkt mit elektrochemischen Problemen befassen, nur in Form einer Inhaltsangabe geschehen.

1. Freiwillige und erzwungene Oxydation, d. h. Oxydationsprozesse, die unter Gewinn, und solche, die unter Aufwand von äusserer Arbeit verlaufen. Strenge Scheidung ist aber nicht möglich, da alle Prozesse je nach den vorhandenen Bedingungen des Druckes und der Temperatur sich beiden Klassen einreihen lassen. Wohl aber kann man diese Trennung beibehalten, wenn, wie hier, die Prozesse bei Atmosphärendruck und in gewissem Temperaturintervall (0—1800°) betrachtet werden.

2. Verbrennung bei hoher Temperatur. — Einfluss der Temperatur auf die Oxydationsgeschwindigkeit. Durch Temperaturerhöhung wird meist die Tendenz zur Reaktion, die elektromotorische Kraft, erniedrigt, aber der innere Widerstand in weit stärkerem Maasse, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit, die Stromstärke, sehr rasch mit der Temperatur steigt. Das gilt auch, wenn der Prozess nicht in einem Element erfolgt. Diesen Einflüssen kann sich eine Temperaturerhöhung durch die Reaktionswärme bis zum Eintritt von Explosion superponiren. — Einfluss fremder Stoffe und Metalle beschleunigen die Reaktion bei der Wasserbildung, ebenso anwesende Salze, besonders Alkalien, erstere durch Verdichtung der Gase, letztere vermuthlich durch Bildung von Superoxyden. — Einfluss des Wassers. — Mischungsverhältniss und Druck der an der Oxydation betheiligten Gase. Ueberschüssiges Gas wirkt als abkühlendes Agens und demgemäss meist hemmend. Druck sollte der Theorie nach beschleunigend wirken, thut es aber nicht, wirkt sogar zuweilen hemmend, (Phosphor.) Erklärung steht aus. — Einfluss der Bewegung. Bewegte Gase entzünden sich langsamer, weil eine rapide Temperaturerhöhung an der Stelle des Entzündungsbeginns verhindert wird. — Produkte der Verbrennung. Es scheint bei der Wasserstoffverbrennung zunächst fast quantitativ Wasserstoffsuperoxyd zu entstehen. — Abnorme Grenzen der Oxydation. Es existirt ein mit der Temperatur steigender scheinbarer Grenzwerth, über den die Knallgasverbrennung nicht hinausgeht.

3. Die Oxydation durch freien Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur. — Autoxydation. Aufzählung der sich von selbst ohne Temperaturerhöhung oxydirenden Körper. — Oxydationsenergie und Oxydationsgeschwindigkeit. Diese sind nicht immer proportional. Bei Metallen laufen sie jedoch meistens parallel, doch hat z. B. Aluminium grosse Oxydationsenergie, aber sehr kleine Oxydationsgeschwindigkeit. Bei Reihen organischer Körper laufen

sie oft entgegengesetzt. Einfluss der Energie auf die Geschwindigkeit zeigt sich darin, dass viele Reaktionen, bei denen Säuren entstehen, in alkalischer Lösung schneller verlaufen. Jodide und Bromide oxydiren sich schneller in saurer Lösung, weil dabei Säuren verschwinden. — Temperatur und Oxydationsgeschwindigkeit. Der Einfluss ist überall vorhanden, doch quantitativ verschieden. — Einfluss des Lichtes. Beruht wahrscheinlich auf einer Beschleunigung der theilweisen Spaltung der oxydirenden Sauerstoffmoleküle zu aktiveren Sauerstoffatomen oder loser gebundenen Doppelatomen. — Einfluss fremder Beimengungen. Ist zweifellos vorhanden, doch nicht überall zu erklären. — Theorie der Oxydationsgeschwindigkeit. Aufstellung der verschiedenen Formeln der Reaktionsgeschwindigkeit unter Annahme verschiedener möglicher Reaktionsstadien. — Geschwindigkeit der Wasserbildung bei Abwesenheit von Katalysatoren. Aus den vorhandenen Daten lässt sich berechnen, dass die Geschwindigkeit der Wasserbildung etwa der neunten Potenz aus dem Knallgasdruck proportional ist, was auf eine primäre Bildung komplexer Wassermoleküle nach der Gleichung



$$6\,H + 3\,O = (H_2O)_3$$

deuten würde. Wahrscheinlich ist aber der unkontrollirbare wechselnde Einfluss der Gefässwände grösser als der des Druckes, so dass ein sicherer Schluss nicht möglich ist.

Die Wasserstoff-Sauerstoffkette. Betrachten wir eine Kette



$$Pt_{H_{P_1}} \mid \text{Lösung} \mid Pt_{H_{P_2}},$$

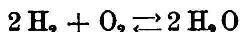
worin P_1 und P_2 die Drucke der Wasserstoffmoleküle in den Platinelektroden bedeuten, so ist die elektromotorische Kraft

$$E = \frac{0{,}058}{2} \log \frac{P_1}{P_2}.$$

Beim Gleichgewicht ist $P_1 = P_2$ und $E = 0$. Leiten wir an die zweite Elektrode Sauerstoff, so wird der Wasserstoff verbrannt, doch nicht vollständig, da dann nach obiger Formel $E = \infty$ werden müsste, sondern nur so weit, bis $E = 1{,}08$ Volt wird. Daraus berechnet sich:

$$\frac{P_1}{P_2} = \text{num}\left(\frac{1{,}08 \cdot 2}{0{,}058}\right) = 1{,}74 \times 10^{37}.$$

Beträgt der Druck an der ersten Elektrode eine Atmosphäre, so ist der an der anderen $5{,}75 \times 10^{-38}$; das Wasser ist bis zu dem hieraus zu berechnenden Grade immer in Knallgas gespalten, da eine höhere elektromotorische Kraft als 1,08 nicht erreichbar ist. Bei der demnach umkehrbaren Reaktion



$$2\,H_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O$$

ist die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{C_{H_2}{}^2 \cdot C_{O_2}}{C_{H_2O}{}^2} = \text{konst};$$

aus dieser Gleichung und aus der Dampfspannung des Wassers berechnet sich der Druck der Gase im Wasserdampfraum:

$$C_{H_2} = 1{,}87 \times 10^{-25} \text{ Atmosphären}$$
$$C_{O_2} = 0{,}93 \times 10^{-25} \quad \text{"}$$

In der Flüssigkeit sind also 3,25 resp. $39{,}2 \times 10^{-28}$ g Wasserstoff resp. Sauerstoff gelöst. Bei 100° hat die Knallgaskette 0,960 Volt nach Glaser, d. h. bei 100° ist der Druck des freien Wasserstoffs in Atmosphären $8{,}76 \times 10^{-18}$, derjenige des Sauerstoffs $4{,}38 \times 10^{-18}$. Bei noch höherer Temperatur steigt der Druck, bis er bei 2000° messbare Werthe erhält. Aus der Zahl 1,08 berechnet sich die für Arbeit verwendbare Energie zu 50300 Kal. Die Bildungswärme des Wassers ist 68400 Kal., also lassen sich nur 74% der Gesammtenergie der Wasserbildung in Arbeit umsetzen. Zu gleichen Resultaten gelangt man natürlich, wenn man die Betrachtung vom Sauerstoff ausgehen lässt. Die freie Energie bei der Wasserbildung entspricht der Verdünnungsarbeit des Wasserstoffs und Sauerstoffs von Atmosphärendruck auf den Druck beim Gleichgewicht. Der nicht frei verwandelbare Theil der Gesammtenergie entspricht der Verbindungswärme von Wasserstoff mit Sauerstoff beim Gleichgewicht. — Aus der Abhängigkeit der Spannung der Gaskette von der Stromstärke ergiebt sich, dass die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt. Aus Versuchen von Glaser (s. w. u.) über die Geschwindigkeit, mit der die elektromotorische Kraft einer zu stark beanspruchten Gaskette in der Ruhe den normalen Werth erreicht, kann man die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen und die Reaktionsgleichungen aufstellen unter den beiden Voraussetzungen, dass der Wasserstoff als Atom, oder dass er als Molekül oxydirt wird. Die Gleichungen lauten:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x), \qquad \frac{dx}{dt} = k\,(a - x)^2$$

oder integrirt

$$\frac{1}{t} \log \frac{1}{a - x} = \text{konst.}, \qquad \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a - x)\,a} = \text{konst.}$$

Die Ausrechnung ergiebt, dass beide Ausdrücke nicht konstant sind, und zwar wächst die zweite Konstante mit der Zeit, während die erste abnimmt. Vielleicht trüben Zwischenreaktionen die Einfachheit des Prozesses. — Oxydationsgeschwindigkeit von Phosphor,

Schwefel und Acetaldehyd. Aus den bisher gemachten Messungen sind keine sicheren Schlüsse zu ziehen.

4. Langsame Verbrennung durch Oxydationsmittel. — Abspaltung freier Sauerstoffatome. Für die Wirksamkeit der Oxydationsmittel geht Verf. darauf zurück, dass in ihren Lösungen mehr freier elektrisch neutraler Sauerstoff vorhanden ist, als der Knallgasdissociation des Wassers entspricht. Die höhere Konzentration des Sauerstoffs z. B. im Chromsäureelement bedingt Konzentrationserniedrigung des Wasserstoffs, und somit eine Vergrösserung des Konzentrationsverhältnisses an den beiden Elektroden, also auch Erhöhung der elektromotorischen Kraft. — Sauerstoffentwickelung aus Oxydationsmitteln. Jedes Oxydationsmittel, das stärker ist als freier Sauerstoff, muss von selbst unter Sauerstoffentwickelung zerfallen. — Zersetzung der Uebermangansäure. Unter gewöhnlichen Verhältnissen zerfällt die relativ viel freie Sauerstoffatome enthaltende Uebermangansäure langsam wegen geringer Geschwindigkeit der Bildung von Sauerstoffmolekülen aus den Atomen. Braunstein verstärkt, wie z. B. auch die Edelmetalle, die Reaktionsgeschwindigkeit durch Beschleunigung der Bildung von Sauerstoffmolekülen. — Oxydationsgeschwindigkeit. Diese ist bei Oxydationen durch andere Oxydationsmittel als Sauerstoff schwer zu ermitteln, da die Reaktionen anscheinend in mehreren Zwischenstufen vor sich gehen. — Abspaltung von Wasserstoffatomen aus Reduktionsmitteln. Hier sind dieselben Betrachtungen für den Wasserstoff anzuwenden wie bei den Oxydationsmitteln für den Sauerstoff. Reduktionsmittel, die stärker sind als freier Wasserstoff, können sich unter Wasserstoffentwickelung von selbst zersetzen.

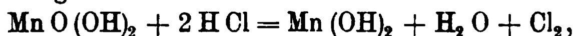
5. Langsame Verbrennung bei Gegenwart von Katalysatoren. — Organische Fermente. Diese sind fast überall die Ursache beschleunigter Oxydationen, wo sonst gegen den Sauerstoff indifferente Substanzen oxydirt werden, z. B. in den Organismen. — Metalle als Katalysatoren. Die katalytische Wirkung der Metalle ist vorzugsweise darauf zurückzuführen, dass die Metalle den freien Wasserstoff lösen und dabei in einzelne Atome spalten, die schneller reagiren als jener. Jeder Reduktion muss eine Spaltung des Wasserstoffs vorangehen. Diese spaltende Wirkung kommt mehr oder minder allen Metallen zu. — Status nascens. Die lebhafte Reduktionswirkung des nascirenden Wasserstoffs beruht zum Theil auf einer Vergrösserung der Geschwindigkeit der Roduktion in Folge der Gegenwart von Metallen, die den Wasserstoff in Form von Einzelatomen gelöst enthalten. Ausserdem wird aber meist auch die

Energie des Reduktionsprozesses vermehrt, weil der entwickelte Wasserstoff meist höheren als Atmosphärendruck erreicht, ehe er sich in Form von Gasblasen von der Metalloberfläche ablösen kann; der so stark verdichtete Wasserstoff hat ein höheres Potential als der gasförmige Wasserstoff von Atmosphärendruck. — Aktivirung des Sauerstoffs durch Metalle. — Metallsalze als Katalysatoren. Dieselben wirken dadurch katalytisch, dass sie abwechselnde Oxydation und Reduktion erleiden, namentlich aber dadurch, dass durch die Hydrolyse Verbindungen zweier Typen entstehen, von denen die eine in der höheren, die andere in der niederen Oxydationsstufe beständiger ist (Mechanismus der katalytischen Wirkungen). So wird $FeSO_4$ in $Fe(OH)_2$ und H_2SO_4 dissociirt. $Fe(OH)_2$ als starkes Reduktionsmittel nimmt freien Sauerstoff auf und es entsteht das schwefelsaure Ferrisalz, welches wieder seinerseits als starkes Oxydationsmittel wirkt und dadurch in das Ferrosalz zurückgeht. — Katalytische Wirkung und chemisches Gleichgewicht. Die Katalyse beschleunigt die Reaktionen auf beiden Seiten des Gleichgewichts in gleicher Weise.

6. Aktivirung des Sauerstoffs bei der Autoxydation. Bildung von Wasserstoffsuperoxyd. Autoxydation ist der Vorgang der Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur durch molekularen Sauerstoff genannt worden. Hierbei entsteht zunächst nicht das stabilste Oxydationsprodukt, sondern in fast allen Fällen Stoffe, die einen höheren Sauerstoffgehalt haben als jenes, und ein höheres Oxydationsvermögen als der Sauerstoff selbst. Es werden die Erklärungsversuche dieser Vorgänge durch Schönbein und Moritz Traube besprochen. Ersterer nahm auf Grund seiner Versuche an, dass es drei Modifikationen des Sauerstoffes gebe, ausser dem gewöhnlichen noch sog. positiven und negativen. Den positiven Sauerstoff enthalten die Superoxyde des Wasserstoffs, der Alkalien und der Erdalkalien (Antozonide), den negativen alle übrigen leicht aktiven Sauerstoff abgebenden Stoffe (Ozonide). Dem gegenüber steht die wohl richtigere und durch entscheidende Versuche bewiesene Auffassung Traube's, dass das Wasserstoffsuperoxyd überhaupt kein Oxydationsprodukt des Wassers ist, unter welcher Voraussetzung Schönbein's Theorie entstanden ist, sondern dass umgekehrt bei allen Oxydationsprozessen erst der höher oxydirte Stoff entstehe, der sich dann durch Abgabe von Sauerstoff selbst reduzire, und zwar, weil der Sauerstoff leichter als Molekül (als Ganzes — Holoxyde) addirt, als gespalten werde. Traube's Anschauung lässt sich durch viele Versuche stützen.

7. Aktivirung von Sauerstoff bei der Autoxydation. — Bei der Autoxydation des Wasserstoffs bildet sich das mit geringer Oxydationswirkung versehene Wasserstoffsuperoxyd, bei der Oxydation vieler anderer Stoffe, wie Terpentin, Aether u.s.w. bilden sich dagegen starke Oxydationsmittel. Es werden die Theorien und Versuche von Hoppe-Seyler, Moritz Traube, Engler und Wild, Jorissen und von Bach besprochen.

8. Aktivirung des Sauerstoffs durch Wechsel des Mediums. — Weldonprozess. Die Zersetzung des Chlorwasserstoffs erfordert 1,31 Volt, die Vereinigung des gewonnenen Wasserstoffs mit Luftsauerstoff giebt 1,08; es würden also 0,23 Volt nöthig sein, um Chlor durch Sauerstoff zu verdrängen. Da das $MnO(OH)_2$ von selbst, also unter Verlust freier Energie, aus freiem Sauerstoff und Manganhydroxydul entsteht, kann in ihm der Sauerstoff kein höheres Potential haben als im freien Zustande. Dem widerspricht scheinbar der Weldonprozess, in welchem durch Mangansuperoxydhydrat Chlor in grossem Umfange aus Chlorwasserstoff gewonnen wird. Die Reaktionsgleichungen des Prozesses sind



$$MnO(OH)_2 + 2HCl = Mn(OH)_2 + H_2O + Cl_2,$$



$$Mn(OH)_2 + 2HCl = MnCl_2 + 2H_2O.$$

Da der der ersten Gleichung entsprechende Prozess nicht von selbst verlaufen kann, so muss der der zweiten Gleichung entsprechende das Defizit des ersten Prozesses an Energie ersetzen. Der zweite Prozess ist nun ein Neutralisationsvorgang, der 0,6 Voltcoulomb liefert, so dass der Gewinn an Energie bei der Chlorentwickelung

$$1{,}08 + 0{,}61 - 1{,}31 = 0{,}38 \text{ Voltcoulomb}$$

beträgt, ein Betrag, der den leichten Eintritt der Reaktion erklärt.

9. Die Oxydation im Organismus. — Auch hier ist die schnelle Oxydation der sonst schwer zu oxydirenden Nahrungsmittel vermuthlich dadurch zu erklären, dass der eingeathmete Sauerstoff addirt wird und dadurch starke Oxydationsmittel gebildet werden, wobei Fermente wie Metallsalze und organische Oxydationsfermente eine grosse Rolle spielen werden. Ferner ist es wahrscheinlich, dass die Umwandlung der bei der Verbrennung gewonnenen chemischen Energie in mechanische Arbeit nicht auf dem Umwege über die Wärme erfolgt, weil dann jedenfalls viel Verluste stattfinden würden, zudem der Uebergang von Wärme in Arbeit nur bei einem vorhandenen Temperaturgefälle geschehen kann, welches letztere aber im Organismus nicht vorhanden sein kann. Es ist wahrscheinlich, dass die Verbrennung und die dabei entstehenden Konzentrationsverschiebungen der oxydablen Substanzen osmotische Kräfte in den

als halbdurchlässige Wände zu betrachtenden Zellen auslösen, die dann quantitativ in mechanische Energie umgewandelt werden können.

Einen experimentellen Beitrag zur thermodynamischen Theorie homogener Gemische lieferte F. Dolezalek[1] (Beitrag zur Theorie der Dampfspannung homogener Gemische). Betrachten wir nach H. v. Helmholtz Elemente, in denen die Wirkung des Stromes nur in einer Konzentrationsänderung der Lösung besteht, schalten zwei derartige Elemente von der Differenz der elektromotorischen Kraft ΔE gegeneinander und entnehmen dem System so viel Strom, dass in dem einen Element 1 Mol des gelösten Stoffes gebildet, in dem andern zersetzt wird, so ist die durch diesen Vorgang bewirkte Aenderung der freien Energie

$$F = 96\,540\ \Delta E \text{ Voltcoulomb} \quad \ldots \ldots \quad (1).$$

F ergiebt sich ferner als Differenz der Beimischungsarbeit von 1 g-Aequivalent des gelösten Stoffes zu der verdünnteren und der Beimischungsarbeit zur konzentrirteren Lösung. Enthält die verdünntere Lösung auf 1 g-Aequivalent des Gelösten n_1 Mol, die konzentrirtere Lösung n_2 Mol Wasser, und sind die Wasserdampfspannungen über den Lösungen p_1 und p_2, und p die variable Spannung über dem beizumengenden Stoff, so ergiebt sich die Differenz der Beimischungsarbeiten A_1 und A_2 zu

$$A_2 - A_1 = RT\left(\int_0^{n_2} \ln\frac{p_2}{p}\,dn - \int_0^{n_1} \ln\frac{p_1}{p}\,dn\right)$$

$$= RT\left(n_2 \ln p_2 - n_1 \ln p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \ln p\,dn\right) = F;$$

also unter Benutzung von Gleichung (1) ist:

$$\Delta E = \frac{RT}{96\,540}\left(n_2 \ln p_2 - n_1 \ln p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \ln p\,dn\right) \quad \ldots \ldots \quad (2).$$

Zur Auswerthung des Integrals müssen wir den ganzen Gang der Dampfspannungskurve kennen.

Das Integral fällt aber fort, wenn wir den durch den elektrolytischen Prozess zerlegten Stoff und nicht das Lösungsmittel der Destillation unterwerfen. Bei einem Sauerstoff-Wasserstoff-Gaselement wird z. B.

$$\Delta E = \frac{RT}{2 \cdot 96\,540} \ln\frac{p_2}{p_1} \quad \ldots \ldots \quad (3).$$

Benutzen wir also nach Nernst zur Berechnung der Destillationsarbeit die Dampfspannungen des gelösten Stoffes π_1 und

1) Diss. Göttingen; Zeitschr. phys. Chem. **26**. 321—336.

π_2 über den Lösungen, so bekommen wir den einfachen Ausdruck:

$$\Delta E = \frac{RT}{96540} \ln \frac{\pi_2}{\pi_1} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (4).$$

Aus Gleichung (2) und (4) ergiebt sich eine Beziehung zwischen der Dampfspannung des Lösungsmittels und derjenigen des Gelösten.

Gleichung (2) ist schon verschiedentlich experimentell geprüft und bestätigt worden, nicht aber Gleichung (4), und hat deshalb Verf. die Prüfung an einer Chlorwasserstoffkette vorgenommen.

Die Temperaturkonstanz eines gewöhnlichen Thermostaten genügte nicht, deshalb wurde der Ostwald'sche Flügelrührer durch einen Berthelot'schen Turbinen-Kalorimeterrührer ersetzt, der Chloroformbehälter aus Metall gewählt, um die Trägheit der Temperaturübertragung zu verkleinern und der Gasabschluss elektrisch besorgt; geringe Temperaturveränderung bewirkte im Gasregulator Verschiebungen eines Quecksilbermeniskus in einer Kapillare, dadurch wurde ein Strom geschlossen, der durch ein an dem Bunsenbrenner angebrachtes Solenoid, das eine Eisenplatte bewegte, das Gas bis auf die Nothflamme abschloss. Es gelang so eine Temperatur von 30° während 5—6 Stunden auf 0,02° konstant zu halten.

Die kleinen Partialdrucke wurden nach der dynamischen Methode gemessen, Ermittelung des durch ein gemessenes, durch die Salzsäure geleitetes Gasvolumen aufgenommenen und in einem Kaliapparat aufgefangenen Chlorwasserstoffs. Als durchgeleitetes Gas wurde Knallgas verwendet, das in einem vor- und nachher zu wägenden, mit Kalilauge gefüllten Knallgasvoltameter entwickelt, und dessen Volumen aus den Wägungen berechnet wurde. Die grösseren Partialdrucke konnten nach dieser Methode nicht gemessen werden, da durch die Durchleitung der Gase wegen des hinweggeführten Chlorwasserstoffs der Partialdruck sich zu sehr änderte. Das Prinzip der hier vom Verf. benutzten Methode besteht in Folgendem: Ein kleines Gasvolumen wird durch Schütteln mit dem Dampfe der Salzsäure gesättigt, wobei der Druck des Gases konstant (z. B. auf Barometerdruck) erhalten wird. Hierauf trennt man das Gas von der Lösung und lässt aus einer Bürette etwas Alkalilauge in den Gasraum einfliessen. Die Lauge absorbirt schnell den Chlorwasserstoff und bewirkt dadurch ein Fallen des Gasdruckes. Stellt man nun durch weiteres Zulassen von Lauge den früheren Gasdruck wieder her, so giebt das an der Bürette abgelesene Volumen der verbrauchten Alkalilauge das auf den Gasdruck (Barometerstand)

reduzirte Volumen des in dem Gase enthaltenen Chlorwasserstoffs. Da die sorgfältig ausgearbeitete Methode bei ähnlichen Messungen gute Dienste wird leisten können, sei sie hier kurz beschrieben. Der in Fig. 7 wiedergegebene Apparat besteht aus zwei durch den Glasschliffstöpsel *S* trennbaren Kugeln von 250 ccm Inhalt, *a* und *b*. *S* kann durch den Glasstab *s* hochgezogen werden. Die Kugeln werden zur Hälfte mit Säure beschickt, geschüttelt und die Flüssigkeit durch Lüftung von *S* in die untere Kugel gelassen, so dass sich die mit HCl gesättigte Luft in der oberen sammelt. Beim Schütteln wird durch Oeffnen des Hahnes *H* der Ueberdruck gegen die Atmosphäre ausgeglichen. Darauf lässt man aus der Bürette *B* Kalilauge zulaufen, die den Salzsäuredampf absorbirt und zunächst Unterdruck bewirkt, was sich an dem Manometer *M* verfolgen lässt. Die Niveauveränderung in *M* wird dann durch weiteres Zulassen von Kalilauge ausgeglichen, und die gebrauchte Lauge abgelesen. Ist *V* das Volumen des Gasraums, *v* dasjenige der verbrauchten Lauge, *b* der Barometerdruck, so ist der Partialdruck des Chlorwasserstoffs:

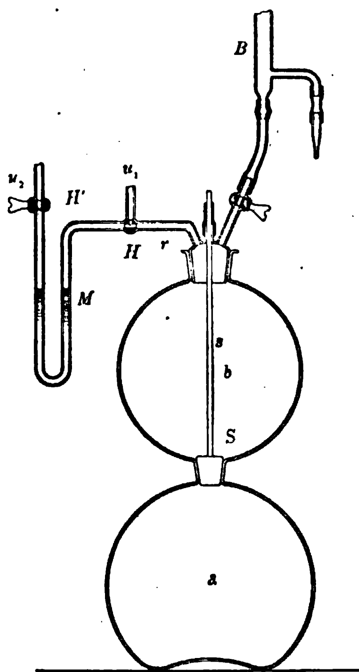
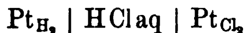


Fig. 7.

$$\pi : b = v : V.$$

Diese Gleichung ist nur streng gültig, wenn der Wasserdampfdruck der Lauge gleich dem der Säure ist. Verf. verwandte wegen Unkenntniss der Wasserdampfspannung der Säure eine der Säure molekular gleichwerthige Lauge, wodurch der Fehler bis auf wenige Prozente vermieden wird.

Zur Messung der elektromotorischen Kräfte wurde das reversible Element



$$Pt_{H_2} \mid HCl aq \mid Pt_{Cl_2}$$

benutzt. Der Wasserstoff wurde elektrolytisch aus Oxalsäure dargestellt, das Chlor aus Braunstein und Salzsäure. Die Messung geschah nach der Poggendorf'schen Methode mit einem Nernst-Dolezalek'schen Säulenelektrometer (Jahrb. **3**. 50 u. **4**. 14) als Nullinstrument.

Die Ergebnisse der Messung enthält folgende Tabelle:

No.	Normalgehalt	HCl-Druck π 30° C. mm Hg	Elektromotorische Kraft E Volt	
			gemessen	berechnet
1	4,98*	0,24	1,190	1,180
2	5,00	0,245	1,189	1,180
3	5,50	0,37	1,185	1,170
4	6,00	0,52	1,160	1,160
5	6,43*	0,69	1,147	1,153
6	6,50	0,71	1,145	1,153
7	7,00	0,96	—	—
8	7,50	1,33	—	—
9	7,58*	1,41	—	—
10	7,89*	3,34	—	—
11	8,00	4,10	—	—
12	8.04*	4,44	—	—
13	8,50	7.75	—	—
14	9,00	11,20	—	—
15	9,21*	12,74	—	—
16	9,50	15,5	—	—
17	10,00	31,5	—	—
18	10,24*	45,5	—	—
19	10,50	66,0	—	—
20	11,00	112	1,008	1,015
21	11,20*	134	1,005	1,010
22	11,50	170	1,001	1,003
23	11,62*	189	0,999	0,999
24	12,00	277	0,989	0,985
25	12,14*	313	0,981	0.979
26	12,25*	337	0,974	0,976

Die HCl-Drucke von 1 bis incl. 15 sind nach der sog. dynamischen Methode gemessen, die übrigen nach dem titrimetrischen (Volum-) Verfahren. Die mit einem * versehenen Werthe sind direkt bestimmt, während die anderen graphisch aus diesen interpolirt wurden. Bei der Berechnung von E war zu berücksichtigen, dass die Elektrodengase nicht unter dem Barometerdruck b, sondern dem geringeren Druck $b - \pi$ standen, weshalb der Formel (4) eine Korrektion hinzugefügt werden musste.

In Anbetracht der Schwierigkeit der Vermeidung von Beobachtungsfehlern ist die Formel (4) und damit der von Nernst theoretisch entwickelte Satz, dass sich die Aenderung der freien Energie einfacher aus der Dampfspannung des gelösten Stoffes als aus der des Lösungsmittels berechnen lässt, durch diese Messungen

gut bestätigt und mit ihr auch die Beziehung des Dampfdrucks des Gelösten zu dem des Lösungsmittels.

Aus der Kombination von Gleichung (2) und (4)

$$n_2 \ln p_2 - n_1 \ln p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \ln p \, dn = \ln \frac{\pi_2}{\pi_1}$$

lässt sich die überaus einfache und von anderen Forschern auf anderem Wege gefundene Gleichung:

$$\frac{d \ln \pi}{d \ln p} = n$$

ableiten, wenn man die für zwei Gemische gültigen Formeln (2) und (4) auf ein einziges Gemisch überträgt.

In einer Polemik gegen A. Bucherer hat R. Luther den Satz, „dass gleichartige heteronome Elemente mit gesättigten Lösungen dieselbe elektromotorische Kraft unabhängig vom Lösungsmittel haben", sowohl für Hydrate wie für Anhydride für gültig erklärt. Er widerruft dies (Berichtigung[1]), da in einer Lösung wasserhaltigen Salzes zwar das Hydrat als solches in verschiedenen Lösungsmitteln dieselbe freie Energie hat, nicht aber das Anhydrid, da durch die Aenderung des Wasserdampfdruckes, z. B. bei Zusatz von Alkohol, die freie Energie des Systems beeinflusst wird. Das Gesetz von der Konstanz der elektromotorischen Kraft von Elementen mit gleichem Bodenkörper gilt auch nicht absolut für wässerige Lösungen, da bei derselben Temperatur zwei verschiedene Lösungen mit dem Bodenkörper im Gleichgewicht sein können, wie z. B. $CaCl_2$ und $CaCl_2 + 6\,H_2O$. Schaltet man ein Element Ca | $CaCl_2 + 6\,H_2O$ | Cl gegen Ca | $CaCl_2$ | Cl, so wird in dem ersten das Hydrat abnehmen und das Anhydrid entstehen, in dem zweiten umgekehrt Hydrat auf Kosten des Anhydrids entstehen, d. h. in beiden $CaCl_2 + 6\,H_2O$ ausfallen.

W. Duane, Elektrolytische Thermoketten,[2] s. Jahrb. 4. S. 64—65.

Die von van 't Hoff auf energetischem Wege aufgestellte quantitative Beziehung zwischen der elektromotorischen Kraft einer Reaktion und ihrer chemischen Gleichgewichtskonstanten, ein Grundgesetz für die moderne Lehre vom elektrolytischen Gleichgewicht, lautet:

$$E \cdot F \cdot w = RT \left[\ln k - \ln \frac{c^{n}_{\text{entst.}} \cdot c'^{n'}_{\text{entst.}} \cdots}{c^{m}_{\text{verschw.}} \cdot c'^{m'}_{\text{verschw.}} \cdots} \right] \quad \ldots \quad (1).$$

1) Zeitschr. phys. Chem. **26**. 170—172.

2) Wied. Ann. **65**. 374—403.

Hierin bedeuten:

E die elektromotorische Kraft der Reaktion,

F die Faraday'sche Konstante pro 1 g-Aequivalent,

w die Werthigkeit der Reaktion,

k die Gleichgewichtskonstante der Reaktion,

$c_{\text{entst.}}$ und $c_{\text{verschw.}}$ die angewandten Konzentrationen der bei der Reaktion entstehenden resp. verschwindenden Stoffe, wie sie von vornherein in der zu messenden Kette vorhanden sind,

n und m die Anzahl Mol des zugehörigen Stoffes, welche bei Durchgang der Elektricitätsmenge $F \cdot w$ entstehen resp. verschwinden.

R die Gaskonstante,

T die absolute Temperatur.

Diese Gleichung ist bisher noch nicht an einem Fall doppelter chemischer Umsetzung geprüft worden, wie z. B. $BaSO_4 + Na_2CO_3$ oder dergl. Im Berichtsjahre ist sie durch ein sehr interessantes Beispiel (Chemisches Gleichgewicht und elektromotorische Kraft) von C. Knüpffer[1] experimentell bestätigt worden. Verf. benutzte die Reaktion:



$$TlCl_{\text{fest}} + KSCNaq \rightleftarrows TlSCN_{\text{fest}} + KClaq,$$

da ihr Gleichgewicht sowohl chemisch-analytisch zu bestimmen ist, als sie sich auch zum Aufbau eines reversiblen Elementes eignet, um an ihr die Beziehungen zwischen Gleichgewicht und elektromotorischer Kraft, sowie den Umsatz chemischer Energie in elektrische zu studiren. Ist k das Konzentrationsverhältniss von Chlorionen zu Rhodanionen im Gleichgewicht bei der Temperatur T, α das Verhältniss von beliebigen Konzentrationen, $F = 96540$ Coulomb und π die elektromotorische Kraft, so lässt sich sowohl durch Berechnung eines Kreisprozesses wie mit Hülfe des Prinzipes der virtuellen Energieänderung die Gleichung von van't Hoff:

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{k}{\alpha}$$

aufstellen. Ein dementsprechendes Element ist z. B.:

Tl amalg | TlCl — KCl — Heber — KSCN — TlSCN | Tl amalg.

k ergab sich nach einer vom Verf. ausgearbeiteten chemischen Methode bei 39,9° zu 0,85, bei 20° zu 1,24, bei 0,8° zu 1,74.

Das Element hat die elektromotorische Kraft Null, wenn $\alpha = k$ wird, und je nachdem $k <$ oder $> \alpha$ ist, wird π negativ oder positiv. π wurde mit der Poggendorff'schen Methode gegen ein Weston-

1) Zeitschr. phys. Chem. **26**. 254—284.

Element gemessen; die ein- bis zweiprozentigen Thalliumamalgame wurden durch vollständige Elektrolyse von Thalliumsalzlösungen von bestimmtem Gehalt mit einer Quecksilberkathode hergestellt; als Heberflüssigkeit diente normale Kalilauge. In folgender Tabelle sind α_1 und α_2 die Konzentrationsverhältnisse zweier gleichzeitig untersuchter Ketten, π_1 und π_2 die Potentialdifferenzen (gefunden und nach der Gleichung $0{,}86 \cdot 2{,}302 \cdot 10^{-4} \cdot T \log^{10} \frac{k}{a} = \pi$ berechnet, in welcher die Konstanten R und der Modulus der Briggh'schen Logarithmen enthalten sind), k die Gleichgewichtskonstanten bei den Temperaturen $T = 273 + t$.

t	k gef.	k ber.	α_1	α_2	π_1 in Millivolt gef.	π_1 ber.	π_2 in Millivolt gef.	π_2 ber.
39,9	0,85	0,87	0,83	1,50	+ 1,0	+ 0,6	— 14,1	— 15,3
20,0	1,24	1,26	0,84	1,52	+ 10,5	+ 9,8	— 4,8	— 5,2
0,8	1,74	1,79	0,84	1,55	+ 17,5	+ 17,1	+ 3,7	+ 2,7

$k_{ber.}$ ist aus derselben Gleichung unter Benutzung der beobachteten π-Werthe ermittelt. Die Tabelle zeigt, besonders was den Wechsel des Vorzeichens anlangt, eine bemerkenswerthe Bestätigung der Formel.

Ferner wurden an dieser Reaktion die Helmholtz-Gibbs'sche

$$\pi - q = T\frac{d\pi}{dT},$$

und die van 't Hoff'sche Gleichung

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{q}{RT^2}$$

geprüft. — Die Wärmetönung q der Reaktion



$$TlCl + \overline{SCN} = TlSCN + \overline{Cl}$$

wurde auf Umwegen zu 3180 cal gefunden.

In der folgenden Tabelle stehen unter I die nach der integrirten van 't Hoff'schen Gleichung

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

gefundenen Verhältnisswerthe der Gleichgewichtskonstanten, unter II die aus obiger Tabelle entnommenen, und unter III die durch Schüttelversuche erhaltenen Werte für $\frac{k_2}{k_1}$.

	I	II	III
$\frac{k_{20}}{k_{39,9}}$	1,42	1,45	1,46
$\frac{k_{0.8}}{k_{39,9}}$	2,08	2,06	2,05

Diese Werthe bilden eine gute Kontrolle der oben gefundenen Zahlen. — Der Temperaturkoeffizient berechnet sich aus $\frac{\pi - q}{T}$ und $\frac{d\pi}{dT}$ in guter Uebereinstimmung im Mittel zu —0,45 Millivolt pro Grad. Aus der van 't Hoff'schen Gleichung berechnet sich ferner die Temperatur, bei der $k = 1$ ist, zu 31,2°, auf elektrischem Wege zu 32,5°. — Hervorgehoben sei noch, dass hier ein Element vorliegt, das je nach Temperatur- und Konzentrationsverhältnissen bald unter Wärmeabgabe, bald unter Wärmeaufnahme arbeitet.

Hieran knüpft G. Bredig einige Bemerkungen (Ueber elektromotorische Kraft und chemisches Gleichgewicht nach Versuchen des Herrn Knüpffer).[1] Die van 't Hoff'sche Grundgleichung (1) zeigt, dass chemisches und elektromotorisches Gleichgewicht gleichzeitig eintreten müssen, denn wenn der erste Logarithmus in der Klammer gleich dem zweiten ist, wird $E = 0$. In Knüpffer's Fall wird bei derjenigen Temperatur die Kette den Werth $E = 0$, also Polwechsel haben, bei welcher die Gleichgewichtskonstante den Werth des in der Zelle gerade willkürlich angewandten Konzentrationsverhältnisses Cl : SCN passirt, wenn also die in der Zelle angewandten Konzentrationen von Chlor und Rhodan bei dieser Temperatur auch im chemischen Gleichgewichte sind. Knüpffer's Versuche zeigen denn auch, dass man aus den in der Kette angewandten Konzentrationen und der Gleichgewichtskonstante die Temperatur des Polwechsels vorausberechnen kann:

Polwechseltemperatur:

	gef.	ber.
Kette I	42,3°	41,3°
Kette II	9,2°	7,6°

Oberhalb dieser Polwechseltemperaturen arbeitet die Kette in der endothermen Richtung der Reaktionsgleichung, unterhalb derselben in der umgekehrten exothermen Richtung.

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 4. 544—546.

Einen experimentellen Beitrag zur osmotischen Theorie der galvanischen Elemente lieferten W. Nernst und E. Bose.[1] Die Nernst'sche Formel für Potentiale Metall | Metallsalzlösung enthält bekanntlich die Konzentration der Metallionen als wesentlichen Faktor, so dass ganz geringe Spuren gelösten Metalles für die elektromotorische Kraft ausschlaggebend sein können. Die Verkleinerung der Konzentration lässt sich durch chemische Eingriffe (Ausfällen, Zurückdrängen der Dissociation, Bildung komplexer Ionen) sowie beim Quecksilber durch Tropfenlassen sehr weit treiben; durch Herauselektrolysiren muss die Konzentration der Metallionen aber noch weiter zurückzudrängen sein. Die Versuche, die an Quecksilber in

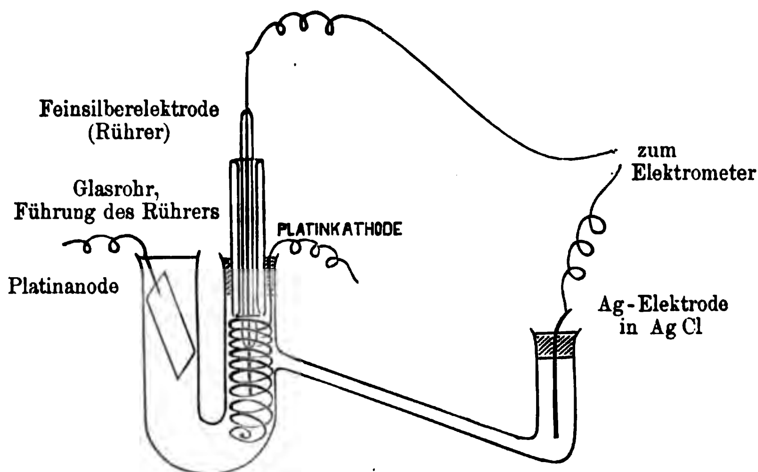


Fig. 8.

Schwefelsäure und Silber in Salzsäure angestellt wurden, lassen sich am kürzesten an der Skizze des von Verff. benutzten Apparates erläutern (Fig. 8).

Die Spannung des Elementes „Feinsilberelektrode | HCl | Ag, AgCl-Elektrode" wurde gemessen, während die Silberionen durch eine an den Platinelektroden sitzende variable Elektrolysirspannung aus der Nähe der Silberelektrode mehr oder weniger herauselektrolysirt wurden. Je stärker die Elektrolysirspannung, desto höher muss die Potentialdifferenz werden, doch lässt sie sich nur bis 0,5 Volt steigern, da dann das Silber beginnt, Wasserstoff aus der Salzsäure zu entwickeln.

---

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 5. 233—235.

Elektrolysirspannung	Potentialdifferenz
0,9	0,218
1,45	0,386
1,85	0,413

Der letzte Werth lässt auf eine 10^7 mal so kleine Silberionenkonzentration schliessen als der Löslichkeit des Chlorsilbers in der benutzten Salzsäure (ca. 10^{-14}) entspricht. — Ein ähnlicher Apparat diente für den analogen Versuch mit Quecksilber. Die Rührung wurde nicht, wie oben, durch die Versuchselektrode, sondern durch die „Platinkathode" bewirkt. Die Versuchselektrode war langsam tropfendes Quecksilber, da in der Nähe einer ruhenden Quecksilberfläche eine starke Rührung ausgeschlossen ist.

Elektrolysirspannung	Potentialdifferenz
0,9	0,283
1,45	0,418
1,85	0,443

0,443 Volt entsprechen einer 10^{15} mal kleineren Konzentration an Quecksilberionen, als der Ionenkonzentration in der mit Hg_2SO_4 gesättigten Schwefelsäure entspricht. Die höchste zu erreichende Spannung war 0,7 Volt.

Elektroden.

Ueber Elektroden dritter Art bringt R. Luther[1] eine kurze Notiz. Es werden darunter Elektroden verstanden, die bezüglich eines wasserzersetzenden Metalles reversibel sind. Taucht z. B. eine Bleielektrode in eine Lösung eines Calciumsalzes, die zugleich mit Calciumsulfat und Bleisulfat gesättigt ist, so hängt die Blei-Ionenkonzentration und damit der osmotische Gegendruck zunächst von der $\overline{\overline{SO_4}}$-Konzentration, diese wieder von der $\overset{++}{Ca}$-Konzentration ab; die Symbole für diese Konzentrationen seien

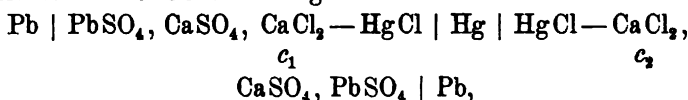
$$C_{Pb},\ C_{SO_4} \text{ und } C_{Ca}.$$

Es sei
$$\pi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_1}{C_{Pb}},$$
$$C_{Pb} \cdot C_{SO_4} = K_2,$$
$$C_{Ca} \cdot C_{SO_4} = K_3,$$
$$\frac{C_{Pb}}{C_{Ca}} = \frac{K_2}{K_3},$$

dann ist
$$\pi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_4}{C_{Ca}}, \left(K_4 = \frac{K_3}{K_2} K_1\right).$$

1) Zeitschr. phys. Chemie 27. 364—366.

Die Elektrode verhält sich also so, als wenn sie aus einer „besonderen Modifikation“ des Calciums mit der Lösungstension K_4 bestände. Bei der Messung ergab die Helmholtz'sche Konzentrationskette ohne Ueberführung:



$$Pb \mid PbSO_4, CaSO_4, \underset{c_1}{CaCl_2} - HgCl \mid Hg \mid HgCl - \underset{c_2}{CaCl_2}, CaSO_4, PbSO_4 \mid Pb,$$

den Werth 0,075 Volt, während sich aus dem Verhältniss der Leitfähigkeiten 0,077 berechnet. Eine weitere Konzentrationskette ohne Ueberführung, bestehend aus der Elektrode



$$Hg \mid HgJO_3, Zn(JO_3)_2, ZnSO_4,$$

gegen die Quecksilbersulfat-Elektrode, ergab dieselbe elektromotorische Kraft wie eine solche, bestehend aus der Elektrode



$$Zn \mid ZnSO_4.$$

Die Auswahl der Stoffe, mit denen solche Elektroden aufzubauen sind, ist beschränkt. In obigem (ersten) Beispiel sind die Bedingungen: 1. $PbSO_4$ muss schwerer löslich sein als $CaSO_4$, sonst würde $CaCl_2$ mit $PbSO_4$ reagiren und $CaSO_4$ bilden; 2. $PbSO_4$ muss schwerer löslich sein als $PbCl_2$ aus analogem Grunde; 3. die Salze dürfen weder Mischkrystalle noch Doppelsalze bilden; 4. sie dürfen weder miteinander noch mit den Elektroden freiwillige Reaktionen eingehen. Wenn die Geschwindigkeit solcher freiwilliger Nebenreaktionen sehr viel kleiner ist als die der Hauptreaktion, so sind die Stoffe, auch ohne dass die Bedingung 4. erfüllt ist, anwendbar, doch muss eine nach der Zeit zu bestimmende Korrektion angebracht werden.

Studien über Schwefelmetallelektroden machte J. Bernfeld.[1] Die Arbeit ist veranlasst durch das Bedürfniss in der Technik, Schwefelmetalle als Anoden verwenden zu können, ohne dass sie vorher einen Röstprozess durchzumachen brauchen, und durch die Hindernisse, die sich bisher diesem Verfahren entgegenstellten. Qualitative Versuche mit Bleiglanz, Magnetkies, Kupferkies, Buntkupfer, Schwefelkies, Schwefelantimon, Molybdänit, Schwefeleisen in Lösungen von HCl, HNO_3, H_2SO_4, NaOH und Na_2SO_4 zeigten ein allen Erzen gemeinsames Verhalten, sodass für die quantitativen Versuche nur Bleiglanz benutzt wurde, nämlich: Der metallische Bestandtheil der Schwefelmetalle als Anode geht in sauren Elektrolyten in Lösung; bei kleinen Stromdichten bleibt der Schwefel an der Elektrode hängen, bei grösseren wird er zu H_2SO_4 oxydirt. In alka-

1) Zeitschr. phys. Chem. 25. 46—73.

lischen Elektrolyten wird das Metall zu Hydroxyd, der Schwefel durch alle Oxydationsstufen hindurch zu H_2SO_4 oxydirt. An der Kathode aus Schwefelmetall entsteht in saurer Lösung H_2S, in alkalischer Schwefelalkali, während das Metall in Säure, wie in alkalischer Lösung schwammig zurückbleibt.

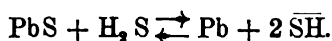
Die quantitativen Versuche bestanden in Elektrolyse einer Zelle + Pt | $^1/_1$ n. NaOH | PbS — und wurden der in Lösung gegangene Schwefel sowie das zurückbleibende reduzirte Blei bestimmt; die gefundenen Werthe entsprachen dem Faraday'schen Gesetz. Interessant ist, dass der elektrische Widerstand der angewandten PbS-Platten, der einen negativen Temperaturkoeffizienten hat, mit Richtung, Dauer und Stärke des Stromes variirt (quantitative Ergebnisse konnten nicht erhalten werden), und dass Versuche, elektrolytische Leitfähigkeit durch eine auf das PbS gepresste Silberplatte als Anode nachzuweisen, die durch den abgeschiedenen Schwefel hätte geschwärzt werden müssen, resultatlos verliefen, sodass man es hier mit einem metallisch leitenden Körper mit positivem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit (analog der Kohle) zu thun zu haben scheint.

Für die elektrometrischen Versuche wurden Ketten von dem Typus

Bleiglanz | Na_2S | Normalkalomelelektrode

untersucht. Bleiglanz gab aber keine konstanten Werthe, so dass Verf. weitere Versuche mit künstlich sulfirten Bleistäben machte. Verf. fand, dass letztere gegen die natürlichen Bleiglanzelektroden eine konstante Potentialdifferenz von 0,02 Volt zeigten, in dem Sinne, dass künstliches Bleisulfid auf Kosten des natürlichen gebildet wurde, und schliesst daraus, dass die künstliche Form stabiler sei. Verunreinigungen erkennt Verf. als Grund nicht an, da von verschiedenen Quellen bezogene Bleiglanzplatten sich gleich verhielten. (Dieser Schluss ist wohl nicht einwandsfrei; Bleiglanz enthält immer Schwefelsilber, und bildet sich dann das künstliche Bleisulfid wahrscheinlich auf Kosten des leichter zu reduzirenden Schwefelsilbers). Die künstlichen Elektroden ergaben nun gegen eine mit H_2S gesättigte NaSH-Lösung konstante Werthe. Zunächst wurden die künstlichen Elektroden in Na_2S-Lösung verschiedener Konzentration gemessen. Da die Lösung sich veränderte, wurden die Messungen zu bestimmten Zeiten nach dem Eintauchen der Elektroden gemacht. Es ergab sich, dass die Potentialdifferenzen gegen $^1/_1$, $^1/_2$, $^1/_4$ .... Normallösungen durch Variiren der Konzentration um eine Potenz von 2 mit unregelmässigen Schwankungen um 0,02 Volt im Mittel ver-

schoben wurden; berechnet man die Potentiale nach der Nernst'schen Formel, so erhält man unter der Annahme, dass das Aequivalent der wirkenden Ionen gleich 1 ist, die beinahe gleiche Zahl 0,0173, so dass geschlossen werden muss, dass einwerthige Ionen, und zwar $\overline{SH}$-Ionen, den Elektricitätstransport übernehmen. Da in konzentrirten Lösungen Schwefelblei entsteht, in den verdünnteren Lösungen jedoch aufgelöst wird, schliesst Verf., dass in jenen S aus dem $\overline{SH}$-Ion heraustritt, um Schwefelblei zu bilden, und die $\overset{+}{H}$-Ionen mit anderen $\overline{SH}$-Ionen zu H_2S zusammentreten (d. h. es verschwinden 2 $\overline{SH}$), während in verdünnten Lösungen ein H des H_2S aus dem Schwefelmetall ein S herausnimmt, d. h. 2 $\overline{SH}$ gebildet werden, nach der Gleichung



$$PbS + H_2S \rightleftarrows Pb + 2\,\overline{SH}.$$

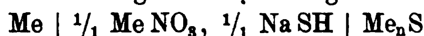
Berechnet man die maximale Arbeit, die nöthig ist, um zwei Mole $\overline{SH}$ und ein Mol H_2S aus einer Lösung in eine andere von anderem osmotischen Druck überzuführen, wählt statt des Verhältnisses der osmotischen Drucke das der Konzentrationen, und setzt die Arbeit gleich der elektrischen Arbeit, die die Ueberführung ebenfalls bewirken kann, so erhält man:

$$\pi = \frac{RT}{\varepsilon} \ln \frac{C'_{\overline{HS}}}{C_{\overline{HS}}} - \frac{RT}{2\,\varepsilon} \ln \frac{C_1'_{H_2S}}{C_{1\,H_2S}}.$$

Macht man nun die Konzentration von H_2S konstant, d. h. das zweite Glied gleich Null, so muss die Potentialdifferenz zwischen Bleisulfidelektroden in Lösungen, die um eine Zehnerpotenz verschieden konzentrirt sind, 0,0575 sein; wird die Konzentration von $\overline{HS}$ konstant gehalten, d. h. wird das erste Glied zu Null, so wird die analoge Potentialdifferenz nur 0,0287 betragen, und der Strom muss hier von der verdünnten zur konzentrirten Lösung gehen, weil π negativ ist. Experimentelle Prüfung des ersten Schlusses ergab als Mittelwerth 0,056, dem theoretischen Werth nahe kommend; Messungen von Ketten mit verschiedenen Partialdrucken des Schwefelwasserstoffs über dem Elektrolyten ergaben folgende Tabelle:

H_2S verd. π in Volt	H_2S konz. π in Volt	$d\pi$ gef.	$d\pi$ ber.	$\frac{C'_{H_2S}}{C_{H_2S}}$
0,0158	0,0069	— 8,9	—11,0	$\frac{37,50}{15,56}$
0,0280	0,0069	—21,1	—21,4	$\frac{37,61}{6,26}$
0,0178	0,0069	—10,9	—13,3	$\frac{37,44}{12,91}$

π sind die Spannungen gegen die Normalelektrode, $d\pi_{\text{ber.}}$ die nach der Formel



$$d\pi = -\frac{RT}{2\varepsilon} \ln \frac{C'_{H_2S}}{C_{H_2S}}$$

berechneten Werthe.

Aehnliche Uebereinstimmungen ergaben Messungen mit Ag_2S und Bi_2S_3, wodurch offenbar die Richtigkeit der theoretischen Erwägungen bewiesen ist.

Löslichkeitsbestimmungen aus Messungen der Kette

Me | $^1/_1$ Me NO_3, $^1/_1$ NaSH | Me_nS

ergaben für die Kationenkonzentration in $^1/_1$ n. NaHS-Lösung bei einem Schwefelwasserstoffdruck von 1 resp. 24 Atmosphären folgende Werte:

	1 Atm.	24 Atm.
Silber	$3{,}4 \cdot 10^{-22}$	$4{,}0 \cdot 10^{-11}$
Blei	$2{,}9 \cdot 10^{-5}$	$6{,}6 \cdot 10^{-4}$
Wismut	$2{,}1 \cdot 10^{-26}$	$5{,}3 \cdot 10^{-48}$

Ganz eigenartige und unerwartete Verhältnisse, wie sie bisher bei keinem Metalle beobachtet worden sind, hat W. Hittorf bei einer systematischen Untersuchung über das elektromotorische Verhalten des Chroms[1] aufgedeckt. Das Chrom verändert je nach den Bedingungen der Temperatur und je nach der Natur des Lösungsmittels seine Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe, und tritt einmal als edles und chemisch unthätiges, das andere Mal wieder als unedles Metall auf. Der Gang der Untersuchungen, die zu dieser Erkenntniss führten, ist folgender: Wegen der wahrscheinlich beträchtlichen Verbindungswärme des Chroms sowie der Beobachtung Wöhler's, dass es aus geschmolzenen Salzen vom Zink reduzirt wird, war zu vermuthen, dass Chrom in der Spannungsreihe nur dem Zink als positives Metall nachstehen würde. Bei gewöhnlicher Temperatur (bis gegen 100°) ist es nun aber auch elektronegativ gegen Cadmium, Eisen, Nickel, Kupfer, Quecksilber, Silber, indem es gegen die Lösungen der neutralen Salze dieser Metalle bis zur Siedehitze indifferent bleibt. Gold- und Platinchlorid und Palladiumchlorür werden nicht von ihm zersetzt, wohl aber werden $HgCl_2$, $CuCl_2$ und $CuBr_2$ zu den Oxydulsalzen in der Siedehitze reduzirt. Chrom verhält sich daher etwa wie Silber.

---

1) Sitzungsberichte der Kgl. Ak. Wissensch. Berlin **71**. 193—212. — Zeitschr. f. Elektrochemie **4**. 482—492. — Zeitschr. phys. Chem. **25**. 729—749. — Wied. Ann. **65**. 320—343.

In den elektrochemischen Versuchen wurde in einem Gefäss nach nebenstehender Fig. 9 zunächst das Verhalten dem Faradayschen Gesetz gegenüber bei der Elektrolyse in verschiedenen Medien untersucht. Das Gefäss konnte in *a*, *b* und *c* durch Thonwände getrennte Flüssigkeiten aufnehmen. Die eine das Stück Chrom als Elektrode enthaltende Röhre *a* und das Verbindungsstück *c* waren mit der zu untersuchenden Lösung beschickt, die die Platinkathode enthaltende Röhre *b* mit einem spezifisch leichteren Elektrolyten. Der Verlust der Chromanode wurde ermittelt und mit einem gleichzeitig eingeschalteten Silbervoltameter verglichen.

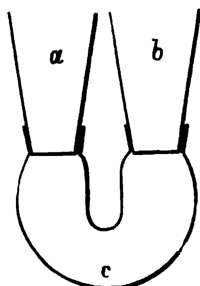


Fig. 9.

Im Allgemeinen sind die gefundenen Werthe etwas grösser als die unter Benutzung der in den Tabellen vermerkten Aequivalente berechneten; das rührte von einem Eisengehalt des untersuchten Metalls her, wie sich quantitativ nachweisen liess. Mit dem Aequivalentgewicht $\frac{1}{6}$ Cr gemäss der Formel der Chromsäure CrO_3, welch letztere sich durch gelbe Schlierenbildung verriet, ging das Chrom unter folgenden Bedingungen in Lösung:

Wässerige Lösungen (Zimmertemperatur).

1. KCl, KBr, KF, KCy, K_2SO_4, KNO_3, KOH, HCl, HNO_3, H_2SO_4, $H_2C_2O_4$.

(Bei 100°.)

2. KBr, KCy, KF, $CdCl_2$, $CuCl_2$, $K_2C_2O_4$.

Geschmolzene Salze.

3. $Na_2SO_4 + MgSO_4$, $KNO_3 + NaNO_3$.

Mit dem Aequivalent $\frac{1}{2}$ Cr, als stark basisches Oxydul CrO, an bläulichgrüner Farbe erkennbar.

Wässerige Lösungen (bei 100°).

4. $BaCl_2$, NH_4Cl, KJ, KCl mit etwas $CuCl_2$.

Geschmolzene Salze.

5. KCl + NaCl, KBr, KJ, $ZnCl_2$.

Schliesslich mit dem Aequivalent $\frac{1}{3}$ Cr (Chromoxyd, Cr_2O_3) tritt es in alkoholischer Zinkchloridlösung auf.

Für die Reihe 1 nimmt Verf. an, dass die Anionen unter Mitwirkung des Chroms das Wasser zersetzen, was sie ohne Anwesenheit des Chroms mit Ausnahme der Sauerstoffsalze und des Fluors nicht vermögen. Hierzu sei bemerkt, dass Chrom als Anode in KJ, KCNS

und allen Jodverbindungen überhaupt nicht angegriffen wird; merkwürdig ist, dass Jodwasserstoff bei höherer Temperatur das Chrom unter lebhafter Wasserstoffentwicklung zu Chromjodür löst; ebenso, dass Chromsäure in verdünnten Lösungen von HCl, HBr, H_2SO_4 und $C_2O_4H_2$ bei Zimmertemperatur entsteht, während diese Säuren bei geringer Temperaturerhöhung das Metall von selbst unter Oxydulsalzbildung zersetzen. Zu Reihe 5 ist ergänzend zu bemerken, dass das leicht schmelzbare $KCNS$ das Chrom nicht angreift, das Cyan aus KCN thut es zum Theil, das andere Cyan entweicht als Gas. Hiermit hängt zusammen, dass die Metalle, welche freiwillig (d. h. ohne Strom) von Chrom aus ihren wässrigen Salzlösungen nicht reduzirt werden, in ihren geschmolzenen Salzen den Uebergang des Chroms in seine niedrigste Oxydationsstufe veranlassen, wie $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2, $CuCl_2$, $AgCl$, $PbCl_2$ u. s. w. In Reihe 2, 4 und 5 kann man die Veränderung des Chroms vom inaktiven zum aktiven Zustand in ihrer Beziehung zur Temperatur verfolgen. In den stärkeren Lösungen der Wasserstoffhalogene bildet sich die niedrigste Verbindungsstufe des Chroms mit und ohne Strom schon bei gewöhnlicher Temperatur; in den verdünnteren ist eine Erhöhung nöthig, die aber nirgends die Siedehitze überschreitet. So lange eine gewisse Temperatur, welche um so höher ist, je verdünnter die Lösung, nicht erreicht ist, bleibt das Chrom indifferent. Mit Eintritt derselben erfolgt dann plötzlich stürmisch die Wasserstoffentwickelung und die Auflösung als niedrigste Verbindungsstufe. In den Lösungen von KCl, $NaCl$, NH_4Cl, $BaCl_2$, $CaCl_2$ und wahrscheinlich in den Lösungen der Chlorverbindungen aller Alkali- und Erdalkalimetalle tritt der Wechsel im Verhalten des Chroms, wenn es Anode ist, schon in der Nähe der Siedetemperatur ein. Durch einen einfachen Versuch, der sich für die Vorlesung eignet, lässt sich diese Aenderung zeigen. So lange die Temperatur der Salzlösung niedrig ist, fallen gelb gefärbte Schlieren von der Chromanode herab. Nähert sich die Flüssigkeit der Siedehitze, so ändert sich die Farbe, und bläulichgrüne Streifen treten auf.

Jodverbindungen der Alkalien scheiden das Jod ohne Angriff des Chroms bei niedriger Temperatur aus, bei 100° bildet sich theilweise Chromjodür. Metalle der Magnesiumgruppe geben in ihren Chlorsalzen bei 100° noch Chromsäure. Eine Lösung von Chlorzink, das in der Wärme sehr leicht löslich ist, kann man durch Eindampfen bis auf hohe Temperaturen erhitzen; bis 130° bildet sich Chromsäure, darüber Chromchlorür. Chlormagnesium zeigt dasselbe Verhalten für 106°.

Diesen Ergebnissen entsprechen auch die elektromotorischen Messungen mit Chrom. In Ketten nach dem Schema



$$Cr \mid \tfrac{1}{1} KCl — NaNO_3 — \tfrac{1}{1} AgNO_3 \mid Ag$$



$$Cr \mid \tfrac{1}{1} NaNO_3 — NaNO_3 — \tfrac{1}{1} AgNO_3 \mid Ag$$

ist die elektromotorische Kraft Null. Das Chrom ist also inaktiv; ebenso wenn das Chrom in verdünnten Säuren sich befindet; wird aber die Säure stärker, so erhält man 1,056 Volt, während Cadmium 0,88 und Zink 1,473 Volt giebt, wenn sie statt des Chroms in die Kette gebracht werden. Bei Messung der Polarisation von Ketten nach obigem Typus ergeben sich dieselben Gegenkräfte, die bei Benutzung von Platin statt des Chroms auftreten, d. h. Chlor scheidet sich am Chrom frei aus. Die dabei entstehende Chromsäure leitet bekanntlich nicht, hat also auch keinen Einfluss auf die elektromotorische Kraft.

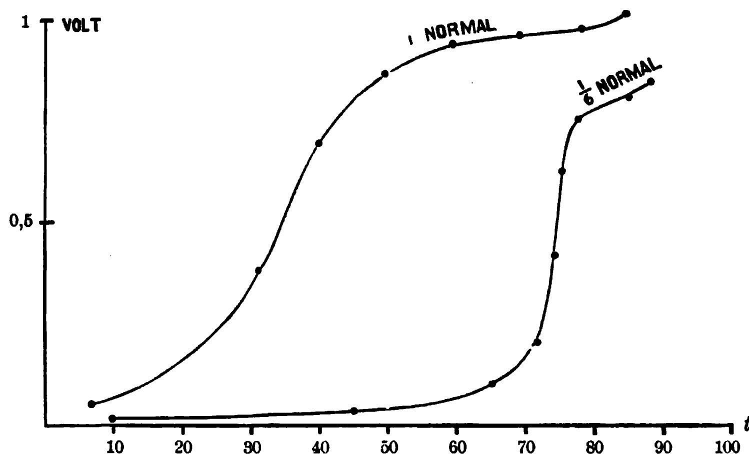


Fig. 10.

Wenn das Chrom bei der Aenderung der Temperatur chemisch aktiv wird, ändert es, wie zu erwarten, seine Stellung in der Spannungsreihe. Diese Aenderung erfolgt nicht plötzlich in der Nähe der Siedehitze, sondern geht stetig mit der Erhöhung der Temperatur vor sich. Für die Kette:



$$Cr \mid \tfrac{1}{1} KCl — NaNO_3 — \tfrac{1}{1} AgNO_3 \mid Ag$$

tritt das Wachsen der Spannung mit der Temperatur um so später ein, je verdünnter die KCl-Lösung ist, wie die nach den Zahlenangaben des Verf. gezeichneten Kurven in Fig. 10 für 1- und $\frac{1}{6}$-normale Lösungen zeigen. Wird das KCl durch zweiprozentige Salzsäure ersetzt, so tritt bei 55° lebhafte Wasserstoffentwicklung ein, und das Element hat 1,106 Volt. In KBr bleibt das Chrom bis 100° inaktiv,

ebenso in $CuSO_4$ bis 225°, während es bei dieser Temperatur $CuCl_2$ zersetzt. $PdCl_2$ wird bei 195° reduzirt. Bei fallender Temperatur konnten die elektromotorischen Kräfte nicht gemessen werden, weil das Chrom den aktiven Zustand lange behält.

Es scheint also nach allem bei gewöhnlicher Temperatur der inaktive Zustand der stabilere zu sein, ursprünglicher aber der aktive, da z. B eine frische Bruchstelle ihn zeigt. Letzterer ändert sich an der Luft und bei gewöhnlicher Temperatur langsam, um durch Temperaturerhöhung wieder in den aktiven Zustand umgewandelt zu werden. Die Bildung einer dünnen Oxydhaut an der Oberfläche, wie beim Eisen, unter dem Einfluss der Luft hält Verf. für unwahrscheinlich, weil bei der Bildung der Chromsäure, für die es beim Eisen kein Analogon giebt, die Oberfläche sich stets erneuert, und das Oxydhäutchen immer wiederhergestellt werden müsste, wobei die Auflösung zur Chromsäure nicht dem Faraday'schen Gesetz entsprechend erfolgen könnte. Ferner müsste das Chrom durch Einwirkung elektrolytischen Wasserstoffs aktiv werden, was nicht der Fall ist, und drittens wird das aktive Chrom ohne Zutritt von Sauerstoff als Anode in Jodsalzlösungen sofort wieder inaktiv, d. h. es scheidet sich freies Jod ab.

Quecksilber und Amalgame.

Einige Bemerkungen zur Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen macht E. Warburg.[1] Einer von Ostwald gelegentlich eines Referats über die in diesem Jahrbuch **4**. 24—26 referirte Arbeit von Behn gemachten Aeusserung, dass vom Standpunkt der Ionentheorie ein Gegensatz zwischen der Warburg'schen Leitungs- und der Helmholtz'schen Ladungstheorie überhaupt nicht bestehe, insofern durch den elektrolytischen Vorgang an einer Quecksilberfläche, die in einem Elektrolyten polarisirt wird, eine elektrostatische Doppelschicht im Helmholtz'schen Sinne ausgebildet werde, tritt Verf. entgegen, indem er den von ihm schon a. a. O. bei der Begründung seiner „Leitungsstromtheorie" auseinandergesetzten Gegensatz nochmals präzisirt. Hiernach nahm Helmholtz an, dass alle durch den Polarisationsstrom herangeführten Ionen lediglich zur Verstärkung der Ladungsdichte dienen, ohne sich von ihren Ladungen zu trennen, während die Leitungsstromtheorie annimmt, dass nur ein kleiner Theil der Ionen dazu dient, während der weit grössere in neutralem Zustande ausgeschieden wird, d. h. die Dichte der

1) Verh. der phys. Ges. Berlin **17**. 24—32.

Doppelschicht ist kleiner nach der Warburg'schen Theorie als nach der Helmholtz'schen, und da das Potential dem Produkt aus Dicke und Dichte proportional ist, ist die Dicke der Schicht nach ersterer grösser. Mit anderen Worten: nach der Ladungstheorie würde das polarisirte Quecksilber dieselbe Oberflächenspannung annehmen, wie die des unpolarisirten war, wenn man sich die Doppelschicht entfernt dächte, nach der Leitungsstromtheorie jedoch tritt eine chemische Veränderung der Grenzschicht ein, die Veränderung der Oberflächenspannung würde also bestehen bleiben, wenn man sich die Doppelschicht entfernt dächte. Verf. schliesst daraus, dass eine von Ostwald angegebene und von Rothmund[1] ausgeführte, auf der Ladungsstromtheorie basirte Methode zur Messung des Potentials Metall | Lösung grosse Bedenken habe. — Zur Stütze seiner Theorie gegegenüber der Helmholtz'schen bespricht Verf. die Arbeiten von G. Meyer[2] und U. Behn (l. c.). Vergl. auch das Referat Meyer S. 132.

Der Inhalt einer Arbeit über die Wirkungsart der Tropfelektroden von W. Palmaer[3] ist die experimentelle Prüfung der von Nernst (Wied. Ann. Beilage zu Heft 8, 1896) aufgestellten Theorie zur Erklärung der Potentialdifferenz, die zwischen dem ruhenden und dem tropfenden Quecksilber einer Tropfelektrode auftritt. Nernst's Auffassung ist folgende (beistehende schematische Fig. 11 illustrirt den Vorgang). Lassen wir das Quecksilber in eine gesättigte Kalomellösung tropfen, so wird sich eine elektrische Doppelschicht gegen die Lösung zwischen dem ruhenden Quecksilber, sowie an dem hervorquellenden Tropfen gemäss der Formel



Fig. 11.

$$E = RT \ln \frac{P}{p}$$

ausbilden. Da hier der osmotische Druck p grösser ist als die Lösungstension P, werden spurenweise Quecksilberionen niedergeschlagen, bis die dadurch entstehende Elektricitätsscheidung wegen der negativ geladenen zurückbleibenden Chlorionen das weitere Ausfallen verhindert. Lassen wir jetzt den Tropfen fallen, so wird er die an seiner Oberfläche liegenden freien Chlorionen mit sich nehmen; hat der Tropfen sich mit dem ruhenden Quecksilber vereinigt, so

1) Zeitschr. phys. Chem. **5**. 1, 1894.
2) Wied. Ann. **45**. 108, 1892; **53**. 846, 1894; **56**. 680, 1895.
3) Zeitschr. phys. Chem. **25**. 265—283.

wird dort das Gleichgewicht an der Berührung des Hg mit der Flüssigkeit durch die hinzukommenden freien Elektricitätsmengen gestört, und es wird soviel Quecksilber in Lösung gehen, bis ein Gleichgewicht wieder hergestellt ist; dasselbe wird sich etwas verschoben haben, da der osmotische Druck durch das neu hinzugekommene Kalomel sich etwas vergrössert hat. Lässt man längere Zeit tropfen, so muss allmählich eine merkliche Konzentrationsverschiebung im Elektrolyten stattfinden, derart, dass der Elektrolyt am ruhenden Quecksilber konzentrirter wird. Dies wird erst dann aufhören, wenn ein stationärer Zustand eingetreten ist, d. h. wenn ebensoviel Kalomel durch das tropfende Quecksilber hinabgeschafft wird, wie durch Diffusion nach oben wandert. Ist $p < P$, so verläuft der Vorgang umgekehrt, was sich durch eine analoge Ueberlegung leicht zeigen lässt.

Verbindet man das tropfende und das ruhende Quecksilber durch einen Drath, so haben wir eine Konzentrationskette, deren E. M. K. nach der Formel

$$E = RT \ln \frac{x}{c}$$

zu berechnen ist; c ist die Konzentration der Quecksilberionen an der ruhenden Fläche, x am Tropftrichter. Diese Konzentrationsunterschiede sind aber chemisch schwer nachweisbar[1], da die Menge von Ionen, die sich auf dem Hg niederschlagen, wegen der grossen Ladungen ungeheuer klein sind, und eine messbare Konzentrationsverschiebung nur dann denkbar ist, wenn die Anfangskonzentration sehr klein ist. Verf. maass die Konzentrationen durch Potentialmessungen der Quecksilberflächen gegen eine dritte von konstant konzentrirter Lösung umflossene „Parasitelektrode". Die Messungen geschahen nach der Poggendorff'schen Methode mittels des Nernst-Dolezalek'schen Säulenelektrometers. Ein Kapillarelektrometer war nicht anwendbar, da in seiner Schwefelsäure die Hg-Konzentration grösser ist, es also grössere Polarisationskapacität besitzt als die in $^1/_{10}$ gesättigter Kalomellösung befindlichen Versuchselektroden. — Um die Tropfelektrode wirksamer zu machen, wurde dafür gesorgt, dass die durch das fallende Quecksilber erzeugte Bewegung des Elektrolyten sich nicht, oder doch möglichst wenig in die Nähe der Tropfelektrode sowie der ruhenden Quecksilberfläche verpflanzen konnte, indem beide durch Verjüngungen des cylindrischen Glasgefässes von der

1) Bemerkt sei, dass es dem Verf. im Jahre 1899 gelungen ist, den Nachweis zu führen. Bericht darüber im nächsten Jahrbuch.

Hauptmasse des Elektrolyten abgeschlossen wurden. Ferner war der Apparat so eingerichtet, dass man sowohl das im Tropftrichter befindliche Quecksilber *B*, d. h. den Strahl gleich nach dem Austreten des Hg aus demselben und das betropfte Quecksilber *C* gegen die Parasitelektrode *A* (von konstanter Spannung) messen konnte, als auch kleine isolirte Quecksilberelektroden *B'* und *C'*, die sich unmittelbar neben ersteren in den von der Strömung unberührt bleibenden Kammern befanden. Dadurch erhielt man ein Maass für die Konzentration der Quecksilberionen unmittelbar an und in kleiner Entfernung von der tropfenden und der betropften Elektrode. Als Elektrolyt wurde, wie erwähnt, eine $^1/_{10}$ gesättigte, d. h. $1,3 \times 10^{-6}$ normale Kalomellösung verwandt, die zugleich in Bezug auf Kaliumnitrat 0,01 normal war, damit sie besser leitete. Das Niveau des betropften Quecksilbers konnte durch eine geeignete Vorrichtung konstant gehalten werden, auch konnte der Druck, unter dem die Tropfen austraten, variirt werden.

Es zeigte sich, dass *A* gegen *B'* positiv wurde, etwa um 0,15 Volt, ebenfalls gegen *B* um etwa 0,518 Volt. Gegen *C'* wurde es negativ um etwa 0,044 Volt, gegen *C* um etwa 0,15 Volt; d. h. die Konzentration beim tropfenden Quecksilber nimmt ab, beim betropften zu, wie die Theorie voraussagt. Dass an den agirenden Elektroden die Spannungsdifferenz grösser ist als an den Nebenelektroden, ist erklärlich, da in unmittelbarer Nähe ersterer die Konzentrationsverschiebungen am grössten sein müssen. Das benutzte Quecksilber war sehr rein, auch können die Resultate durch etwaige Verunreinigungen durch elektropositivere Metalle aus dem Grunde nicht entstanden sein, weil dadurch wohl eine Konzentrationsabnahme oben, nicht aber die Zunahme unten erklärt werden könnte. Die Lage des Zerstäubungspunktes, sowie der Druck des tropfenden Hg sind von Einfluss. Die Maximalspannung stellt sich sehr schnell her, oben nach etwa zwei Minuten, und bleibt gut konstant während einer halben Stunde und mehr. Nach dem Aufhören des Tropfens gingen die Spannungen langsam zurück, nach 25 Minuten z. B. von 0,194 bis auf 0,05 Volt, nach Umrühren sofort auf Null. — Genaueres über den Betrag der Konzentrationen kann man nicht sagen, da dieselben in den einzelnen Theilen der Kämmerchen sehr verschieden sind, wie durch den Unterschied zwischen *B* und *B'* resp. *C* und *C'* gezeigt wird. Eine Verarmung an Quecksilberionen von $1,3 \times 10^{-6}$ auf $1,3 \times 10^{-7}$ würde einer Potentialdifferenz von 0,06 Volt entsprechen. Die Verarmung ist also grösser. Jedenfalls geben diese Versuche eine unzweifelhafte Bestätigung der Nernst'schen Auffassung.

Bekanntlich beruht die Verwendbarkeit der Tropfelektrode für Messungen einzelner Potentiale darauf, dass man dem tropfenden Quecksilber die Maximaloberflächentension zuschreibt, mit welcher nach der Helmholtz'schen Formel

$$\frac{dT}{dP} = -\varepsilon$$

(T Oberflächenspannung, P Potential und ε die Dichte der Elektricität in der Doppelschicht) für ε der Werth Null, d. h. Verschwinden des Potentials gegen den Elektrolyten verbunden ist; Ketten nach dem Schema Tropfelektrode | Elektrolyt | Metall ergeben daher die Spannung Elektrolyt | Metall. Nach der Leitungsstromtheorie wird aber das Maximum deshalb nie erreicht werden können, da immer Spuren von Quecksilberionen in der Lösung sein werden, merkbare Spuren z. B. in der zumeist verwendeten Schwefelsäure, da diese bei Gegenwart von Luftsauerstoff das Quecksilber löst, und das Vorhandensein der Ionen das Zustandekommen der Maximaloberflächenspannung verhindert. Auf Grund dieser Ueberlegungen stellt H. R. Carveth[1] die Behauptung auf, dass die Messungen mit den Tropfelektroden nicht einwandsfrei seien, und hat deshalb weitere solche Messungen unternommen. — Zunächst wurden reversible Halbzellen gegen die Tropfelektrode (S) gemessen, doch waren die erhaltenen Werthe nicht einheitlich. Ketten nach dem Schema


S | HCl ($^1/_x$ normal) Hg_2Cl_2 | Hg

ergaben zum Beispiel für

x =	0,1	0,125	0,2	0,5	1	10	100
Volt =	0,645	0,631	0,609	0,590	0,557	0,605	0,659

woraus hervorgehen würde, dass die Kurve Spannung | Verdünnung ein Minimum passirt, wie auch Paschen gefunden hatte.

Messungen von Ketten nach dem Schema


Metall | Metallsalz | Tropfelektrode

wurden in grosser Anzahl in verschieden konzentrirten Elektrolyten gemacht, und es stellte sich heraus, dass sie der Nernst'schen Formel nicht gehorchen. Aus allem schliesst Verf., dass man bisher nicht ein einziges einzelnes Potential eines Metalles gegen eine Lösung eines seiner Salze kennt, und dass die Frage, ob Messungen mit der Tropfelektrode einzelne Potentiale ergeben, absolut verneint werden müsse.

Amalgame. — Durch Warburg ist bekanntlich der aufsteigende Ast der Lippmann'schen Kurve (Oberflächenspannung des Queck-

1) Journ. phys. Chemistry 2. 289—321.

silbers in Abhängigkeit von der polarisirenden elektromotorischen Kraft) durch Verminderung der Quecksilberionen an der Oberfläche, durch E. Meyer der absteigende Ast (Kulminationspunkt bei der Ionenkonzentration Null) durch Bildung von Amalgamen (die geringere Oberflächenspannung haben, als das zum Maximum der Oberflächenspannung polarisirte Hg) erklärt. Luggin[1] hält die Erklärung für unhaltbar, da den Amalgamen von Bi, Pb, Sn, Cu, sowie denen der Alkalimetalle eine grössere Kapillarspannung zukomme, ihrem Potential entsprechend, als dem reinen Hg. G. Meyer (Ueber die Beziehungen zwischen der Oberflächenspannung einiger Amalgame gegen Elektrolyte und den kapillarelektrischen Phänomenen)[2] maass daher einige Kapillarkonstanten von Amalgamen gegen Elektrolyte und fand die Behauptung Luggin's nicht bestätigt.

Von der im Jahrbuch **4.** 58 besprochenen vorläufigen Mittheilung von A. Ogg über das chemische Gleichgewicht zwischen Amalgamen und Lösungen ist die ausführliche Arbeit erschienen.[3] Dort war in Verbindung mit der ebenda referirten Arbeit von Nernst gefunden worden, dass für die Gleichgewichtsgleichung



$$Hg + AgNO_3 \rightleftarrows HgNO_3 + Ag$$

die Formel $\frac{a}{bc}$ = konst. besteht. Im Laufe der Untersuchung hat sich aber herausgestellt, dass für grössere Variationen in den Konzentrationen der Lösungen nicht obiger Ausdruck, sondern der Ausdruck $\frac{a}{c\sqrt{b}}$ konstant ist. a und b bedeuten die Konzentration des in der Lösung befindlichen Silbers resp. Quecksilbers, c die Konzentration des Silbers im Amalgam. Dies lässt schliessen, dass die Reaktionsgleichung lautet:

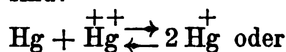


$$2\,Hg + 2\,\overset{+}{Ag} \rightleftarrows \overset{+}{Hg}\cdot\overset{+}{Hg} + 2\,Ag,$$

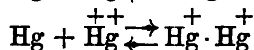
d. h. dass das Quecksilber in einer Merkurosalzlösung als zweiwerthig angenommen werden muss; die Formel des Merkuronitrats ist also nicht $Hg\,NO_3$, sondern $Hg_2\,(NO_3)_2$. Da Quecksilber bei Zimmertemperatur nur wenig Silber löst, so trat bald der Fall ein, dass das Quecksilber sich mit Silber sättigte, die aktive Masse des Amalgams konstant wurde, d. h. die Gleichgewichtsbedingung $\frac{a}{\sqrt{b}}$ = konst. lautete.

1) Zeitschr. phys. Chem. **16.** 699, 1895.
2) Sitzungsber. d. phys. Ges. Berlin **17.** 46—48.
3) Diss. Göttingen, und Zeitschr. phys. Chem. **27.** 285—311.

Ein ähnliches Resultat ergaben Bestimmungen des Gleichgewichts zwischen Quecksilber und Merkurisalzlösungen. Die beiden möglichen Gleichgewichtsformeln sind:



$$Hg + \overset{++}{Hg} \rightleftarrows 2\,\overset{+}{Hg} \text{ oder}$$



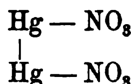
$$Hg + \overset{++}{Hg} \rightleftarrows \overset{+}{Hg} \cdot \overset{+}{Hg}$$

wofür die Konstanten lauten

$$K_1 = \frac{C^2_{\overset{+}{Hg}}}{C_{\overset{++}{Hg}}} \text{ oder}$$

$$K_2 = \frac{C_{\overset{+}{Hg}.\overset{+}{Hg}}}{C_{\overset{++}{Hg}}}$$

Durch Versuche wurde bestätigt, dass K_2 konstant ist, nicht aber K_1. Der hieraus zu ziehende Schluss, dass die Konstitution des Merkuronitrats durch die Formel



$$\begin{array}{l} Hg - NO_3 \\ \,| \\ Hg - NO_3 \end{array}$$

gegeben ist, lässt sich noch durch Messungen von elektromotorischen Kräfte, von Leitfähigkeiten und von Gefrierpunktserniedrigungen bestätigen. In der Kette

$$Hg \mid \tfrac{1}{2} Hg_2(NO_3)_2 + \tfrac{1}{10} HNO_3 \mid \tfrac{1}{20} Hg_2(NO_3)_2 + \tfrac{1}{10} HNO_3 \mid Hg$$

ist die elektromotorische Kraft nach der Nernst'schen Formel:

$$e = \frac{0{,}058}{n} \log \frac{P}{p} - \frac{0{,}058}{n} \log \frac{P_1}{p_1}$$

und da die Lösungstensionen P_1 und P gleich sind

$$e = \frac{0{,}058}{n} \log \frac{p_1}{p}.$$

n lässt sich aus e ermitteln, wenn $\frac{p_1}{p}$ einen bekannten Werth hat; Verf. benutzte um eine Zehnerpotenz verschiedene Lösungen $\left(\log \frac{p_1}{p} = 1\right)$.

		Ketten:			Elektromotorische Kraft in Volt:
1.	Hg	$^1/_5\ ^1/_2\,Hg_2(NO_3)_2$ $^1/_{10}\,HNO_3$	$^1/_{50}\ ^1/_2\,Hg_2(NO_3)_2$ $^1/_{10}\,HNO_3$	Hg	0,0265 0,0267
2.	Hg	$^1/_{10}\ ^1/_2\,Hg_2(NO_3)_2$ $^1/_{10}\,HNO_3$	$^1/_{100}\ ^1/_2\,Hg_2(NO_3)_2$ $^1/_{10}\,HNO_3$	Hg	0,0273 0,0275
3.	Hg	$^1/_{100}\ ^1/_2\,Hg_2(NO_3)_2$ $^1/_{10}\,HNO_3$	$^1/_{1000}\ ^1/_2\,Hg_2(NO_3)_2$ $^1/_{10}\,HNO_3$	Hg	0,0289 0,0290
4.	Hg	$^1/_{1000}\ ^1/_2\,Hg_2(NO_3)_2$ $^1/_{10}\,HNO_3$	$^1/_{10000}\ ^1/_2\,Hg_2(NO_3)_2$ $^1/_{10}\,HNO_3$	Hg	0,0305 0,0302

Die Werthe der Kette 1 und 2 sind etwas zu klein gegenüber den unter der Voraussetzung, dass $n = 2$ ist, berechneten Werten, wahrscheinlich weil das Merkuronitrat hier noch nicht völlig dissociirt ist, 4 deutet auf einen weiteren Zerfall in einfache Ionen. — Bei den Leitfähigkeitsmessungen wurde die prozentuale Zunahme der Molekularleitfähigkeit mit derjenigen anderer Salze zwischen Verdünnungen von 5—250 verglichen.

$AgNO_3$ . . .	27 %
$Pb(NO_3)_2$ . . .	33 %
$Hg_2(NO_3)_2$ . .	34 %

Das Merkuronitrat ähnelt also dem Bleisalz, nicht dem Silbersalz. Auch die Gefrierpunktserniedrigungen der Merkurosalze sind denen der Bleisalze gleich, nicht denen der Salze einwerthiger Metalle. Da sich die elektromotorische Kraft von Metall gegen Lösung beim Silber bei der Verdünnung in einem anderen Verhältniss ändert, wie beim Quecksilber, so ist zu schliessen, dass das Quecksilber in der Spannungsreihe mit der Konzentration seine Stellung Silber gegenüber ändert: bei grösserer Konzentration ist es unedler als Silber und fällt letzteres aus, bei kleineren Konzentrationen ist es jedoch edler. Folgende Messungen bestätigen diesen Schluss:

					Volt Gefunden	Volt Berechnet
1. Ag	$^1/_5\ AgNO_3$ $^1/_{10}\ HNO_3$	$^1/_{10}\ HNO_3$	$^1/_5 . ^1/_2\ Hg_2(NO_3)_2$ $^1/_{10}\ HNO_3$	Hg	−0,0057	[−0,0057]
2. Ag	$^1/_{10}\ AgNO_3$ $^1/_{10}\ HNO_3$	$^1/_{10}\ HNO_3$	$^1/_{10} . ^1/_2\ Hg_2(NO_3)_2$ $^1/_{10}\ HNO_3$	Hg	+0,0027	+0,0030
3. Ag	$^1/_{100}\ AgNO_3$ $^1/_{10}\ HNO_3$	$^1/_{10}\ HNO_3$	$^1/_{100} . ^1/_2\ Hg_2(NO_3)_2$ $^1/_{10}\ HNO_3$	Hg	+0,0320	+0,0317

Die Berechnung geschah mit Hülfe der E. M. K. der ersten Kette nach der Formel

$$e = RT \ln \frac{P_1}{p_1} - \frac{RT}{2} \ln \frac{P_2}{p_2},$$

aus der sich bei Verminderung der Konzentration um eine Zehnerpotenz der Zuwachs der E. M. K. (für 18°) zu $0{,}058 \log \frac{10}{\sqrt{10}} = 0{,}029$ Volt ergiebt. Zwischen $\frac{1}{5}$ und $\frac{1}{10}$ norm. Lösung ändert die Potentialdifferenz ihr Vorzeichen.

Die Zusammensetzung des festen Amalgams, das sich bei den Gleichgewichtsversuchen bildete, und das sich direkt kaum analysiren lassen wird, wurde nach zwei indirekten Methoden ermittelt, nach derjenigen von Müller-Erzbach, in der das Verhältniss der Verdampfungsgeschwindigkeiten von Quecksilber aus

reinem Quecksilber und aus Amalgam gefunden und aus den Unstetigkeiten in der Kurve (molekulares Verhältniss $\frac{Hg}{Ag}$ als Funktion des relativen Dampfdrucks) die Zusammensetzung ermittelt wird; die Knicke liessen Amalgame $Hg_4 Ag_3$ und Hg Ag erkennen; ferner nach der dynamischen Methode von Andreae, in der man im Vakuum so lange Quecksilber vom Amalgam zum Silber hinüberdestilliren lässt, bis Gewichtskonstanz eintritt, d. h. beide Tensionen gleich sind. Auch hieraus berechnet sich das Amalgam $Hg_4 Ag_3$. Die Bildungswärme eines Grammmoleküls $Hg_4 Ag_3$ berechnet sich nach der Formel von van 't Hoff zu 7336 g-cal.

Zum Schluss wurden noch die Zersetzungsspannungen von Mischungen aus Quecksilber- und Silbernitrat gemessen. Es zeigte sich, dass sie niedriger liegen als die der reinen Salzlösungen gleicher Konzentration, es gehen also die Metalle gleichzeitig als Amalgam heraus, d. h. das Amalgam ist edler als die beiden einzelnen Metalle.

Einen Beitrag zur Theorie der Bildung von Amalgamen der Alkalimetalle lieferte ferner A. Schoeller.[1] Betrachtet man eine Zelle, deren Elektroden aus Amalgamen verschiedener Konzentration bestehen, und macht die Voraussetzung, dass die Lösungstensionen den Konzentrationen C_1 und C_2 des Metalles im Quecksilber proportional sind, so berechnet sich die elektromotorische Kraft der Zellen zu

$$E = \frac{R \cdot T}{n} \ln \frac{C_2}{C_1}.$$

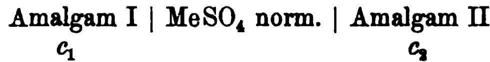
C_1 und C_2 lässt sich durch Schütteln mit Salzsäure und Zurücktitriren derselben ermitteln; die Spannungen der Amalgamelektroden gegen eine Normalelektrode wurden nach der Poggendorff'schen Methode gemessen. Die Amalgame wurden elektrolytisch hergestellt.

Aus zwei Versuchsreihen mit Baryum- und Natriumamalgam, die die Uebereinstimmung der gefundenen Potentiale mit denjenigen beweisen, die unter Benutzung eines herausgegriffenen Werthes in der Voraussetzung der Proportionalität der Lösungstension mit der Amalgamkonzentration berechnet sind, lässt sich die Berechtigung dieser Voraussetzung ersehen. Die Differenzen betragen nicht mehr wie 0,5 ‰, abgesehen von den Fällen, in denen die Konzentration des Baryums im Quecksilber 0,23 % übertrifft, wo also die Löslichkeitsgrenze des Ba im Hg zu liegen scheint.

---

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 5. 259—261.

Das elektromotorische Verhalten von Zink- und Cadmiumamalgam haben Th. W. Richards und G. N. Lewis untersucht (Einige elektrochemische und thermochemische Beziehungen von Zink- und Cadmiumamalgamen).[1] Betrachtet man die elektromotorischen Kräfte E von Ketten des Typus



$$\underset{c_1}{\text{Amalgam I}} \mid MeSO_4 \text{ norm.} \mid \underset{c_2}{\text{Amalgam II}}$$

(c_1 und c_2 sind die Konzentrationen des Metalls Me im Amalgam), so ist nach Meyer

$$E = 1{,}908 \frac{q}{M} T \ln \frac{c_1}{c_2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

wo q das elektrochemische Aequivalent des von einem Amalgam zum anderen transportirten Metalles, und M sein Molekulargewicht im Amalgam bedeutet. Lässt man 1 Mol im Falle von Zn und Cd überführt werden, so vereinfacht sich die Gleichung zu

$$E = 0{,}000099 \cdot T \log \frac{c_1}{c_2}$$

unter der Annahme, dass das Metall im Amalgam einatomig ist. Die Bestätigung dieser Gleichung würde die Anwendbarkeit der Gesetze der verdünnten Lösungen auf Amalgame bestätigen.

Ist ferner Q die Amalgamationswärme von einem Grammatom, so lautet die Helmholtz'sche Formel:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{E}{T} - \frac{Q}{T}$$

(wenn die Elektricitätsmenge, die ein g-Aeq. überführt, gleich 1 gesetzt wird), woraus wir, da die Wärmekapazität der Amalgame für verdünnte Amalgame additiv aus denen der Metalle berechnet werden kann, die Amalgamationswärme also konstant ist ($= h$),

$$\frac{dE}{E-h} = \frac{dT}{T}$$

erhalten, oder integrirt

$$\ln(E-h) = \ln T + C$$

und für $C = \ln K$

$$E = KT + h \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Ist also Q konstant, muss es auch $\frac{dE}{dT}$ sein.

Zur Prüfung der Gleichungen wurden die elektromotorischen Kräfte von Elektroden aus Cadmiumamalgam verschiedener Zusammensetzung gegeneinander, sowie die einzelnen Elektroden gegen Cadmium,

1) Proc. Am. Acad. of Arts and Sciences 34. 87—99.

analog Zinkamalgam und Zink nach der Poggendorff'schen Methode in einem Kalorimeter gemessen. Als reine Metallelektroden wurde schwammig niedergeschlagenes und gut ausgewaschenes Metall benutzt, das, besonders nach vorherigem Digeriren mit den zur Zusammensetzung der Zellen benutzten Lösungen, sehr konstante Werthe ergab, im Gegensatz zu den massiven Elektroden, bei denen die Oberflächenbeschaffenheit oft inhomogen zu sein scheint. Auf die Reinheit der Materialien wurde grosse Sorgfalt verwendet. Die wässerigen Lösungen der Salze waren normal.

Die Potentialdifferenzen der Cadmiumamalgame $\left(\frac{c_1}{c_2} \text{ immer} = 3\right)$ wurden bei Temperaturen oberhalb ihres Schmelzpunktes gemessen, so dass man bei den konzentrirteren zu höheren Temperaturen übergehen musste. c sind die Konzentrationen der Amalgame, E die Spannungen; $E_{ber.}$ ist aus Gleichung (1) gefunden.

c_1	c_2	t	$E_{beob.}$	$E_{ber.}$	$\frac{E}{T}$
$^1/_{27}$	$^1/_{81}$	30	0,01470	0,143	—
$^1/_3$	$^1/_9$	30	0,01452	0,0143	$0{,}0_4480$
		0	0,01312	0,0129	$0{,}0_4480$
1	$^1/_3$	30	0,014525	0,0143	$0{,}0_4480$
		0	0,01310	0,0129	$0{,}0_4479$
3	1	30	0,0147	0,0143	$0{,}0_4485$
		72	0,01993	0,163	$0{,}0_4578$
9	3	60	0,01915	0,157	$0{,}0_4575$

Die beobachteten Werthe sind durchgehend ca. $0{,}0_32$ bis $0{,}0_33$ höher als die berechneten, abgesehen vom letzten Versuch; doch sind diese Unterschiede so klein, dass man aus den Versuchen folgern kann, dass bei verdünnteren Amalgamen die Anwendung der Gesetze der verdünnten Lösungen nicht zu Widersprüchen führt. Die elektromotorischen Kräfte sind der absoluten Temperatur proportional, wodurch Gleichung (2) bestätigt wird. — Die Voraussetzung, dass das Anion keinen Einfluss hat, wird ebenfalls durch eine zweite Tabelle bestätigt.

Zinkamalgame ergaben weniger gute Uebereinstimmung, doch bleiben die Unterschiede zwischen $E_{ber.}$ und $E_{beob.}$ unter 0,001 Volt. $\frac{E}{T}$ ist nicht konstant.

Die elektromotorische Kraft von Cadmium gegen einprozentiges Cd-Amalgam ist (Mittelwerth aus gut übereinstimmenden Messungen)

0°	24,5°
0,06836	0,0735,

woraus sich die Lösungswärme von 1 g-Atom Cadmium in 100 g-Atomen Quecksilber nach Gleichung (2) zu 505 Kal. berechnet. — Aus gleichen Messungen mit Zink berechnet sich die analoge Lösungswärme zu —2255 Kal. Durch zwei reichhaltige Tabellen über Zink ist ferner bewiesen, dass das gesättigte Zinkamalgam sehr nahe das Potential des reinen Zinks zeigt, während Cadmium gegen gesättigtes Amalgam 0,054 Volt bei 0° hat.

Das elektromotorische Verhalten von Cadmiumamalgam verschiedener Zusammensetzung hat auch W. Jaeger[1] studirt. Die Beobachtung, dass die Spannung des Cadmiumamalgams nicht, wie es beim Zink der Fall ist (abgesehen von ganz kleinen Konzentrationen), derjenigen des reinen Metalles gleich ist, veranlasste die Meinung, dass für Cadmiumnormalelemente eine ganz bestimmte Amalgamkonzentration einzuhalten sei, um wohldefinirte Normalelemente zu erhalten. Um darüber Aufklärung zu erlangen, wurden gegen eine Elektrode von dem Amalgam Cd : Hg = 1,6 Amalgame verschiedener Zusammensetzung geschaltet und die Potentialdifferenz gemessen; Elektrolyt war bei 15° gesättigtes Cadmiumsulfat.

% Cd	E. M. K. gegen das Amalgam 1:6 (= 14,3-proz. Cd)
1	— 0,021 Volt,
2	— 0,013 „
5	fast 0,
10	0 bis $^1/_{100}$ Millivolt,
11,4	
13,0	
14,3	
15,4	0 bis + 0,001,
20	+ 0,001 bis + 0,011,
Cd, amalgamirter Stab	0 bis circa 0,044,
Cd rein	0,051.

Die konzentrirten Amalgame sind unbeständig und steigern mit der Zeit ihre Spannung. Besonders zeigt sich dies bei amalgamirten Cadmiumstäben, die zuerst eine negative Spannung (gegen 14,3-proc. Amalgam) haben, dann bis zu einem dem reinen Cadmium nahen Grenzwerth steigen, was vermuthlich darauf beruht, dass das Hg allmählich in das Cd diffundirt. Nach einer neuen Amalgamirung wiederholt sich die Erscheinung. — Es empfiehlt sich, für die Normalelektroden circa 12-proz. Amalgam zu nehmen, da das 14,3-proz. zu nahe an der Grenze des horizontalen Kurvenstriches (% Cd Abscisse, Volt Ordinate) liegt.

1) Wied. Ann. 65. 106—110.

Elemente.

Ueber eine neue (vierte) Art Umwandlungselemente von E. Cohen.[1] Umwandlungselemente nennt Verf. solche, in denen der Elektrolyt durch Temperaturänderung in eine andere Modifikation übergeht, was eine Aenderung der Funktion der Löslichkeit von der Temperatur und somit auch der E. M. K. von der Temperatur bedingt.

Das Schema dieser vierten Art ist:

In Bezug auf das Anion umkehrbare Elektrode.	Gesättigte Lösung eines Salzes in Gegenwart der stabilen festen Phase des Salzes.	In Bezug auf das Kation umkehrbare Elektrode.

Ein Beispiel eines solchen Elementes ist das Clarkelement, und findet die Umwandlung nach Callendar und Barnes (Jahrb. **4**. 70), sowie Jäger (Jahrb. **4**. 66) bei 38,75° resp. 39° statt, während Verf. auf dilatometrischem Wege in guter Uebereinstimmung mit jenen 38,5° fand.

Oxydations- und Reduktionsketten. — Den Fall des Gleichgewichts zwischen Ferri- und Ferrosalzen und die elektromotorische Wirksamkeit der aus diesen zusammengesetzten Oxydations- und Reduktionsketten sowie den Einfluss komplexer Ionen auf ihre elektromotorische Kraft hat R. Peters[2] eingehend behandelt. In den bisherigen Arbeiten über Reduktions- und Oxydationsketten ist meist nicht genügend in Betracht gezogen, dass die E. M. K. solcher Ketten von dem Verhältniss der Konzentrationen der Oxyd- und Oxydulionen abhängen muss, und dass für sie demgemäss die van 't Hoff'sche Gleichung gelten muss

$$\pi = \frac{RT}{nF} \ln k; \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

k ist die Gleichgewichtskonstante des stromliefernden Prozesses, n die Werthigkeit und $F = 96540$ Coulombs. Die Gültigkeit dieser Gleichung an der Reaktion



$$Hg + \overset{+++}{Fe} + \overset{-}{Cl} \rightleftarrows \overset{++}{Fe} + HgCl\,(\text{fest})$$

durch Messung der galvanischen Kombinationen von Calomelelektrode und Ferri-Ferrosalzmischungen zu prüfen, ist Gegenstand der Arbeit. Wenden wir auf die Gleichung für den Gleichgewichtszustand das Guldberg-Waage'sche Gesetz an, unter der Voraussetzung, dass das metallische Quecksilber und das feste Quecksilberchlorür Phasen von konstanter Konzentration sind, und desgleichen die Chlorionen

---

1) Zeitschr. phys. Chem. **25**. 300—304.

2) Zeitschr. f. Elektroch. **4**. 534—537 u. Zeitschr. phys. Chem. **24**. 193—237.

vernachlässigt werden können, weil sie in der Normalelektrode konstant sind, so erhalten wir

$$\frac{C_{Fe}^{+++}}{C_{Fe}^{++}} = k,$$

d. h. die Konzentration der Ferriionen dividirt durch die der Ferroionen ist konstant bei konstanter Temperatur. Trägt man die Messungen von Ketten



$$Hg \mid HgCl + KCl \mid n_1 FeCl_2 + n_2 FeCl_3 \mid Pt$$

in ein Koordinatensystem, dessen Ordinate die Potentiale, dessen Abscisse der Gehalt der Ferrosalzlösung an Ferrisalz ist, so erhält man eine regelmässige bilogarithmische Kurve. Dies führt zu der Gleichung (für 17° C.)

$$\pi = A + 0{,}0575 \log \frac{C_{Fe}^{+++}}{C_{Fe}^{++}}$$

Sind die Konzentrationen der $\overset{+++}{Fe}$- und $\overset{++}{Fe}$-Ionen gleich, so wird $\pi = A$, d. h. in Verbindung mit Gleichung (1)

$$\log k = \frac{A}{0{,}0575}$$

Daraus folgt, dass die Konzentration der Ferroionen $10^{7,45}$ mal so gross sein muss als die der Ferriionen, damit die Mischung beider Salze mit der Normalelektrode im Gleichgewicht ist, d. h. gegen sie die elektromotorische Kraft Null giebt. Verkleinert man die Konzentration der Ferriionen, so findet eine Reduktion des Calomels durch die Ferroionen statt. Da, wie Petersen fand, die Fluorsalze des dreiwerthigen Eisens wenig dissociirt sind, kann man die Ferriionen durch Zusatz von Fluornatrium wegfangen, wodurch das Potential der Lösung gegen die Calomelelektrode sehr steigen muss. Schon die Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsmessungen von Ferrichlorid mit Fluornatrium wiesen auf das Verschwinden eines grossen Theils der Eisenionen hin, während Ferrochlorid nicht durch Fluornatrium beeinflusst wurde. Die elektrometrischen Messungen an Gemischen von Ferro-Ferrichlorid mit Fluornatrium ergaben die zu erwartenden Potentialänderungen; eine Mischung von 10 ccm $^1/_{10}$ molekularer Eisenchlorürlösung (mit Salzsäure angesäuert) und 10 ccm $^1/_{10}$ Eisenchloridlösung ergab 0,43 Volt, bei Zusatz von 22 ccm $^3/_{10}$ molekularer Fluornatriumlösung die E. M. K. Null, d. h. durch Zusatz des NaF ist das Verhältniss $\frac{C_{Fe}^{+++}}{C_{Fe}^{++}}$, welches ursprünglich 1 war, so verschoben, dass die Konzentration der Ferroionen etwa $10^{7,5}$ mal so gross ist

als die der Ferriionen. Wahrscheinlich bildet sich ein komplexes Salz $FeF_3 3NaF, \frac{1}{2}H_2O$, welches bei Zusatz von Ferrifluorid zu Fluornatrium als weisser Niederschlag ausfällt. Ueberführungsmessungen zeigten, dass dies Salz kein Doppelsalz ist, sondern als Formel Na_3FeF_6 zu schreiben ist.

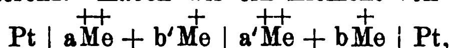
Aehnlich wie Ferrosalze verhalten sich Chromo- und Manganosalze gegen Fluorsalze. Chromosalz hat gegen die Calomelelektrode ein höheres Potential als eine Wasserstoffelektrode, wie sich ja auch Chromosalz bei Gegenwart von Platinschwarz unter Wasserstoffentwicklung freiwillig oxydirt. Gleichgewichtsbestimmungen zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen der Chrom- und Mangansalze ergaben keine übereinstimmenden Resultate.

Dasselbe Problem, etwas verallgemeinert, behandelt eine Arbeit von K. Schaum,[1] Ueber Energieumwandlung im galvanischen Element. Nach einleitenden Bemerkungen über die Unzulässigkeit der Thomson'schen Regel (die besagt, dass die chemische Energie in den Elementen quantitativ in elektrische übergehe) und über Konzentrationsketten, enthält die Arbeit einige Bemerkungen über die elektromotorische Wirksamkeit der Ladungsvermehrung oder -verminderung der Ionen mit wechselnder Werthigkeit. Man kann aus einem Oxydations- und einem Reduktionsmittel Ketten des Schemas



$$Pt \mid FeCl_3 - SnCl_2 \mid Pt$$

aufbauen, ähnlich aus einem Oxydationsmittel und dem daraus entstehenden Reduktionsmittel. Letztere arbeiten nur auf Kosten der Wärme der Umgebung, da ihre Reaktionen keine Wärmetönung haben, d. h. ihre elektromotorische Kraft ist der absoluten Temperatur proportional und nur abhängig von der Konzentration und der Werthigkeitsdifferenz. Haben wir ein Element von dem Typus



$$Pt \mid a\overset{++}{Me} + b'\overset{+}{Me} \mid a'\overset{++}{Me} + b\overset{+}{Me} \mid Pt,$$

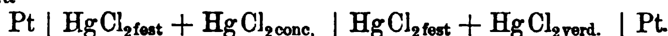
wo a und $b >$ als a' und b' sind (a und a' Grammionen des zweiwerthigen, b und b' des einwerthigen Metalls), so ist nach dem Durchgang von 96540 Coulomb ein Grammion $\overset{++}{Me}$ vom osmotischen Druck a zum osmotischen Druck a' übergegangen und analog $\overset{+}{Me}$ von b zu b'. Es ist demnach

$$\varepsilon\pi = RT\left(\ln\frac{a}{a'} + \ln\frac{b}{b'}\right).$$

(Diese Gleichung ist dieselbe, wie die von Peters [S. 140] aufgestellte, mit dem Unterschied, dass hier zwei Ferri-Ferrolösungen verschie-

1) Sitzungsber. d. Ges. z. Beförd. d. ges. Naturw. Marburg Nr. 7, 137—147. Zeitschr. f. Elektroch. 5. 316—319.

dener Zusammensetzung gegeneinander geschaltet gedacht sind, während die Peters'sche Gleichung sich nur auf eine Lösung bezieht.) Ist $b = b'$, so ist die Kette eine einfache Konzentrationskette nach dem Schema



$$Pt \mid HgCl_{2\,fest} + HgCl_{2\,conc.} \mid HgCl_{2\,fest} + HgCl_{2\,verd.} \mid Pt.$$

Verf. hat Ferri-Ferrocyan-Elektroden untersucht. Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch illustrirt folgende Tabelle:

beobachtet	0,113	0,061	0,033	0,028
berechnet	0,103	0,058	0,031	0,024.

Die in Rechnung gesetzten Konzentrationen sind nur roh aus Leitfähigkeitsmessungen hergeleitet, so dass dadurch wahrscheinlich ein Theil der Differenzen zwischen beobachtet und berechnet hervorgerufen sein wird.

Aus den Messungen an Ferricyan- und Ferrocyanketten kann man nach der Gleichung

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln k$$

von Peters $k = 10^{2,61}$ berechnen, d. h. die elektromotorische Kraft der Ketten wird Null sein, wenn das Verhältniss der Ferricyan- zu den Ferrocyanionen gleich $1:10^{2,61}$ ist. Verf. knüpft hieran folgende Betrachtung: Ist die Potentialdifferenz an der mit der Ferro-Ferrilösung umgebenen Elektrode gleich Null (d. h. gegen die Normalelektrode gleich 0,56), so ist unter der Voraussetzung, dass die feste Elektrode indifferent ist (was aber in Wirklichkeit nie ganz zutrifft), das Verhältniss der Ferro- zu den Ferriionen gleich $10^{17,17}:1$, dasjenige der Ferrocyan- zu den Ferricyanionen gleich $10^{12,35}:1$. Dies bedeutet, dass das Bestreben des Ferriions z. B., eine positive Ladung abzugeben, $10^{17,17}$ mal so gross ist, als dasjenige des Ferroions, eine solche aufzunehmen.

Normalelemente. — In einer Arbeit: Bemerkungen über den inneren Widerstand der Normalelemente macht J. Klemenčič[1] darauf aufmerksam, dass bei der Herstellung der Normalelemente im Allgemeinen nicht genügend auf den inneren Widerstand geachtet wird. Er hat mit zwei früher von ihm beschriebenen Methoden (Jahrb. **4**. 72) ein nach dem von der Reichsanstalt angegebenen Rezept aufgebautes Normalelement untersucht, und gefunden bei

20,8°	Temp.	8620,	resp.	8350 Ω,
11,0°	„	30800,	„	29300 „

d. h. eine ganz anomale Abhängigkeit von der Temperatur. — Verf.

1) Wied. Ann. **65**. 917—920.

schlägt vor, doch wieder zu der englischen Form des Clark zurückzukehren, da diese kleineren Widerstand hat, und auf die leichtere Reproduzirbarkeit desselben hinzuarbeiten.

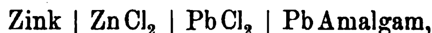
Eine Anzahl Elemente untersuchte D. Mc. Intosh auf ihre Brauchbarkeit als Normalelemente.[1] Da das Clarkelement für viele Zwecke eine unbequem grosse elektromotorische Kraft hat, z. B. für die Prüfung von Edison-Lalandeelementen, bemühte sich Verf., ein Normalelement von ca. 0,5 Volt zu finden. Zu dem Zweck wurden verschiedene Kombinationen in Bezug auf ihre Konstanz und ihren Temperaturkoeffizienten mit einem Clarkelement nach der Poggendorff'schen Methode verglichen. Die Gouy-Zelle, (ein Clarkelement, in dem das Merkurosulfat durch Quecksilberoxyd, und die gesättigte Zinksulfatlösung durch eine 10 prozentige ersetzt ist)


$Zn \mid 10\% \, ZnSO_4 \mid HgO \mid Hg$

hat bei 20° eine elektromotorische Kraft von 1,3880 bis 1,3887 Volt; die E. M. K. wurde nicht durch die Art des verwendeten Quecksilberoxyds beeinflusst, ein Beweis dafür, dass das rote und gelbe Quecksilberoxyd identisch sind. (Vergl. auch Bugarszky, Jahrb. **4**. 60.) Calomelzellen wurden bei verschiedenen Konzentrationen des Zinkchlorids gemessen. Ist S das spezifische Gewicht der Lösung, so ist die E. M. K. bei 15°

S	1,747	1,580	1,469	1,333
E. M. K.	0,9143	0,9560	0,9827	1,0284

Interpolirt findet man 1 Volt bei 1,410, während Ostwald 1,409 und Carhart 1,391 Volt angeben. — Elemente von Baille und Fery,[2] bestehend aus


Zink $\mid ZnCl_2 \mid PbCl_2 \mid$ Pb Amalgam,

letzteres 6 Theile Quecksilber auf 1 Theil Blei, wurden ebenfalls bei verschiedenen $ZnCl_2$-Konzentrationen bei 20° gemessen. (S = spez. Gewicht)

S	1,747	1,469	1,198
E. M. K.	0,3913	0,4544	0,5060,

so dass ein Element mit 1,23 prozentigem Zinksulfat 0,5 Volt hat. Das Element mit S = 1,469 hat bei 0° 1,471 Volt. Ferner wurden Zellen mit HgO als Depolarisator untersucht. So gab

$Pb \mid PbSO_4 \mid HgO, Hg = 0{,}9$ Volt.
$Pb \mid PbCl_2 \mid HgO, Hg = 0{,}7$ „
$Cd \mid CdCl_2 \mid HgO, Hg = 0{,}85$ „
$Cd \mid CdSO_4 \mid HgO, Hg = 0{,}85$ „

---

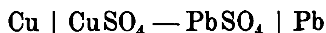
1) Journ. of the Phys. chem. **2**. 185—193.
2) Journ. de Phys. (2) **9**. 234, 1890.

Doch waren diese Elemente nicht konstant und schwer reproduzirbar. Andere Oxyde als Depolarisatoren zeigten sich ebenfalls unbrauchbar zur Verwendung für das Normalelement. — Zellen wie

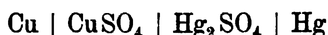

$Cd \mid CdSO_4 \mid PbSO_4 \mid Pb$ zu ca. 0,05 Volt und


$Cd \mid CdCl_2 \mid PbCl_2 \mid Pb$ zu ca. 0,18 Volt

waren konstant, haben aber zu kleine elektromotorische Kräfte.


$Cu \mid CuSO_4 — PbSO_4 \mid Pb$

gab 0,4 Volt, war aber inkonstant, vermuthlich wegen des nicht zu vermeidenden Säuregehalts des Bleisulfats. — Bei Elementen von der Form


$Cu \mid CuSO_4 \mid Hg_2SO_4 \mid Hg$

wuchs zunächst die E. M. K., um nach einer Woche etwa konstant zu werden (0,361 Volt). Der negative Temperaturkoeffizient der Elemente ist zwischen 16,5 und 22° 0,0006 und zwischen 22 und 30° 0,00065 Volt pro Grad. In der Nähe von 16,5 kann man also

$$E = 0{,}3613 + (16{,}5 - t)\,0{,}0006 \text{ Volt}$$

setzen. Von mechanischen Störungen und Kurzschluss erholt sich das Element schnell. — $Pb \mid PbCl_2 \mid HgCl_2 \mid Hg$ zeigte eine E. M. K. von $0{,}5383 + (T - 21)\,0{,}0006$ Volt. Das Blei ist Amalgam wie oben.

Untersuchungen über Messungen elektromotorischer Kräfte. Neues Potentiometer und neues Modell eines Normalelementes von A. Mauri.[1] Das Potentiometer ist dem von Du Bois-Reymond nachgebildet; Genauigkeit $^1/_{10000}$ Volt. Die neue Form des Normalelementes, das sich durch kleinen Widerstand auszeichnet, besteht aus einem grösseren Glasgefäss, mit Quecksilber am Boden als die eine Elektrode; in einem kleineren darüber hängenden Glasgefäss befindet sich eine Zinkscheibe als die andere Elektrode. Auf letztere kommt Zinksalz, auf das Quecksilber Mischung von Quecksilber- und Zinksalz; der Elektrolyt ist gesättigte Zinksalzlösung. Die elektromotorische Kraft einer solchen Säule mit Merkuro- und Zinkacetat beträgt bei 15° 1,3266 Volt; der Temperaturkoeffizient ist zehn mal so klein als der des Latimer-Clark-Elementes.

Ueber eine einfache Form des Daniell'schen Normalelementes und dessen elektromotorische Kraft berichtet O. Grotian.[2] Verf. stellt die Elektroden des Daniellelementes in zwei isolirte Gefässe und bewirkt die Verbindung der Flüssigkeiten durch zwei über die Ränder heraushängende sich berührende Streifen

1) Atti del. R. Inst. Lomb. di Scienze (2) **30** (1897); nach einem Referat von Spagnuola, Il nuov. Cim. (4) **7**. 197, 98 (1898).

2) Elektrotechn. Zeitschr. Berlin 1898, p. 561—562.

von Filtrirpapier von solcher Dicke, dass vermöge der kapillaren Hebewirkungen beide Flüssigkeiten langsam abtropfen. Die Konstanz des mit $CuSO_4$-Lösung vom spezifischen Gewicht 1,100 und $ZnSO_4$-Lösung von 1,200 zusammengesetzten Elementes ist gut (1,101 Volt); der Widerstand einige Tausend Ohm.

Ausgedehnte Tabellen über die Reproduzirbarkeit und Konstanz durch längere Zeit von Quecksilber-Zink- und Quecksilber-Cadmiumelementen als Spannungsnormale enthalten zwei umfangreiche Arbeiten von W. Jaeger und K. Kahle.[1] Die Abweichungen vom Mittelwerth betragen bei beiden Elementen nicht mehr als 0,1 Millivolt, trotzdem die Herstellungen der untersuchten Clarkelemente sechs Jahre, die der Cadmiumelemente zwei Jahre auseinanderliegen. Die Herstellungsvorschriften sind folgende: Clark: —Pol 10- bis 15-proz. Zinkamalgam, darauf eine Schicht zerkleinerte $ZnSO_4$-Krystalle. +Pol Quecksilber, darüber Paste von Hg_2SO_4, Hg, $ZnSO_4$-Krystallen und gesättigter $ZnSO_4$-Lösung. Der Elektrolyt ist ebenfalls gesättigte $ZnSO_4$-Lösung. In versandtfähigen Elementen tritt statt des Hg amalgamirter Platindraht ein, statt der $ZnSO_4$-Lösung die Paste. Das Quecksilber darf keine positiveren Metalle enthalten. Ist Gasentwicklung eingetreten, so wird das Element auf 40° erwärmt, jedoch nicht darüber, da dann Umwandlung des Salzes stattfindet. Cadmiumelement: Die Herstellung ist dieselbe, nur dass überall statt des Zinks Cadmium eintritt. Höchste Erwärmung 70°. — Vergleichsmessungen der beiden Elemente, die wohl kaum auf mehr als $^1/_{10000}$ des Werthes unsicher sind, ergaben:

$\frac{\text{Clark } 0^\circ}{\text{Cadm. } 20^\circ}$	$\frac{\text{Clark } 15^\circ}{\text{Cadm. } 20^\circ}$	Clark 0° — Cadm. 15°
1,42277	1,40663	0,01642 int. Volt;

ferner

Clarkelement	1,4328	int. Volt bei 15° C.,
Cadmiumelement	1,0186	„ „ „ 20° C.;

ferner für das Clarkelement:

$$E_t = 1{,}4328 - 0{,}00119\,(t-15) - 0{,}000007\,(t-15)^2,$$

für das Cadmiumelement:

$$E_t = 1{,}0186 - 0{,}000038\,(t-20) - 0{,}00000065\,(t-20)^2$$

in Uebereinstimmung mit den Werthen von Callendar und Barnes (vergl. Jahrb. 4. 70).

Eine ganz ähnliche Untersuchung unternahm S. N. Taylor.[2] (Ein Vergleich der elektromotorischen Kraft des Clark mit

1) Wied. Ann. 65. 926—942 und Zeitschr. f. Instrumentenkunde 18. 161.
2) Phys. Review 37. 149—170.

der der Cadmiumzelle) mit einer von ihm selbst konstruirten, der von Rayleigh angegebenen ähnlichen Stromwage; er fand:

$$\frac{\text{Clark bei } 15^0}{\text{Cadmiumelem. bei } 21{,}7^0} = 1{,}4077$$

In der S. 27—29 besprochenen Arbeit von K. Kahle sind die Messungen über die Zuverlässigkeit des Silbervoltameters zur Messung der elektromotorischen Kräfte von Normalelementen[1] benutzt. Für die Berechnung wurden nur die Bestimmungen angewandt, bei denen die dort erwähnten Vorsichtsmaassregeln eingehalten waren. Unter Einführung des gesetzlich festgelegten Silberäquivalentes 1,118 mg-sec (vergl. S. 7) ergab sich die E. M. K. des Clark bei 0° und 15°

$$e_0 = 1{,}4494_5 \text{ int. Volt}$$
$$e_{15} = 1{,}4330_5 \text{ „ „}$$

Die E. M. K. des Cadmiumelementes wurde von Jaeger und Disselhorst auf gleiche Weise zu

$$e_{20} = 1{,}0184_9 \text{ int. Volt}$$

bestimmt.

Der direkte Vergleich von Clark bei 15° und Cadmium bei 20° ergab 1,40663, die beiden obigen unabhängig voneinander ermittelten Zahlen liefern 1,40703. Vertheilt man die geringe Differenz unter der Annahme, dass das direkt ermittelte Verhältniss den richtigen Werth darstellt, auf die absoluten Zahlen, so erhält man mit einem Fehler, der kaum $^2/_{10000}$ betragen wird,

$$\text{Clark } 15^0 = 1{,}4328_5 \text{ int. Volt}$$
$$\text{Cadm. } 20^0 = 1{,}0186_8 \text{ „ „}$$
$$\text{Clark } 0^0 = 1{,}4492_5 \text{ „ „}$$

Das Helmholtz'sche Elektrodynamometer ergab Clark 0° = 1,4488, so dass sich das Silberäquivalent für die von Kahle (Jahrb. **3**. 47) mit dem Helmholtz'schen Elektrodynamometer bestimmte Stromeinheit zu

$$E = 1{,}1183 \text{ mg/sec}$$

berechnet.

A. Dearlove (Das Clark-Normalelement[2]) wendet sich gegen einen Artikel in derselben Zeitschrift, nach dem die Reproduktion des Clarkelementes nach der alten, von Clark angegebenen Form Schwierigkeiten machen soll. Er vergleicht eine Anzahl Zellen untereinander und findet, dass die verschiedenen ohne ganz besondere Sorgfalt zusammengesetzten Elemente nicht mehr als 4 auf 10000

1) l. c. S. 273.

2) Electrician **40**. 386—387.

variiren, d. h. nicht mehr als sie sich durch eine Temperaturveränderung von 0,5° verändern würden. Die viel angepriesenen Board of Trade Cells geben nicht so gute Resultate.

Physikalisch-chemische Studien am Normalelement von Weston. Ph. Kohnstamm und E. Cohen[1] sowie auch Cohen, das Westonelement.[2] Die Unregelmässigkeiten des Temperaturkoeffizienten dieses Elementes, welche Jäger und Wachsmuth bei niederen Temperaturen gefunden hatten, veranlassten die Verff., den Wassergehalt bei verschiedenen Temperaturen, sowie eine etwaige Umwandlung der Cadmiumsulfatkrystalle durch Löslichkeitsbestimmungen, Bestimmungen der elektromotorischen Kraft eines Umwandlungselementes nach der Form

$Hg \mid Hg_2SO_4 \mid CdSO_4$-Lösung verdünnt $\mid CdSO_4$ konzentr. $\mid Hg_2SO_4 \mid Hg$,

und durch dilatometrische Versuche zu ermitteln. Sie fanden zunächst übereinstimmend mit Mylius und Funk einen Wassergehalt entsprechend der Formel $3CdSO_4, 8H_2O$, durch quantitative Wasserbestimmung unterhalb wie oberhalb 15°. Bei dieser Temperatur erfährt das Salz aber nach den drei erwähnten Messungsmethoden eine Aenderung, die also nur in einer Umwandlung der Krystallform bestehen kann. Man thut also gut, das Element nur oberhalb 15° zu benutzen.

Bei Versuchen über die Veränderungen in der elektromotorischen Kraft der Clarkelemente in der H-Form mit der Temperatur haben F. S. Spiers, F. Twyman und W. L. Waters[3] gefunden, indem sie Wasserbäder benutzten, deren Temperatur langsam geändert werden konnte, dass die von der Reichsanstalt gelieferten H-förmigen Elemente für dieselbe Temperatur geringe Unterschiede der elektromotorischen Kraft zeigten, je nachdem sie bei steigender Temperatur oder bei fallender Temperatur gemessen wurden. Andere Formen der Elemente zeigen grössere Unterschiede als die H-Form, was der Trägheit der Elemente in der Annahme der veränderten Temperatur, sowie aber besonders derjenigen in der Einstellung der zu der betreffenden Temperatur gehörigen Konzentration des Elektrolyten zuzuschreiben ist.

Andere Primärelemente. — Galvanische Fällungselemente nennt R. Lorenz[4] Elemente, in denen das einer Sauerstoff-

---

1) Wied. Ann. **65**. 344—357.
2) Zeitschr. f. Elektrochem. **4**. 542, 43.
3) Phil. Mag. (5) **45**. 285—298.
4) Zeitschr. f. Elektrochem. **4**. 305—309.

elektrode gegenüberstehende Metall nicht in ein lösliches Salz, sondern in das unlösliche Hydroxyd überführt wird. Ein Beispiel ist:


$CuO — NaNO_3 — Zn$

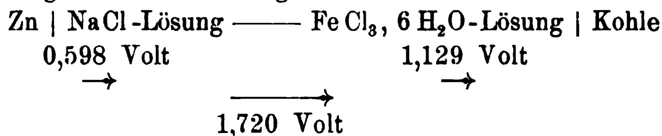
Die an der Cupronplatte (CuO) durch die Stromentnahme gebildete Lauge diffundirt dem an der Zinkelektrode gebildeten Zinknitrat entgegen, wodurch letzteres als Zinkhydroxyd gefällt wird. Der Elektrolyt bleibt also unverändert und braucht nicht ersetzt zu werden; dafür muss man aber von Zeit zu Zeit den Schlamm entfernen. Ausgedehnte Messungen über die Spannung der Elemente lassen wegen des grossen Abfalles derselben mit der Entladestromstärke auf einen grossen inneren Widerstand schliessen. Es fanden sich die elektromotorischen Kräfte für Fällungselemente mit:

Zink	0,8
Cadmium . . .	0,632
Eisen	0,297
Magnesium . . .	1,528

Verf. meint, dass diese Fällungselemente vielleicht in Beziehung zur Frage der Erzeugung elektrischer Energie aus Kohle stehen, da man das niedergeschlagene Hydroxyd durch Kohle wieder reduziren könne.

In einer Bemerkung zu den galvanischen Fällungselementen theilt F. Vogel[1] mit, dass bei gelegentlichen Versuchen über die Ersetzbarkeit der Bleischwammplatte in Akkumulatoren durch Zinkamalgam zwecks Erreichung einer höheren elektromotorischen Kraft, ebenfalls die Bildung des Hydroxyds beobachtet ist, auch aus zweifellos saurer Lösung. Er schliesst daraus, dass die positive Akkumulatorplatte nicht aus PbO_2, sondern $Pb(OH)_n$ besteht.

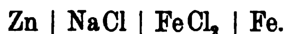
Einige Beobachtungen an den gebräuchlichen galvanischen Elementen machte E. Petersen.[2] Er ersetzte im Bunsenelement die Schwefelsäure durch Chlornatrium, die Salpetersäure durch $FeCl_3$. Die Messung des Elementes ergab:


Zn | NaCl-Lösung —— $FeCl_3$, 6 H_2O-Lösung | Kohle
0,598 Volt → 1,129 Volt →
——→
1,720 Volt

Die Konstanz des Elementes ist nicht so gut als die des Bunsen, besser als die des Leclanché. Innerer Widerstand = 0,3—0,4 Ohm. Ist die ganze Chloridmenge zu Chlorür umgesetzt, so ist die E. M. K. 1,29 Volt, und Eisen wird an der Kohle niedergeschlagen; nach

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 4. 372.
2) Zeitschr. f. Elektrochem. 5. 261—265.

noch längerem Gebrauch sinkt die E. M. K. auf den Werth 0,537 entsprechend dem Element


Zn | NaCl | $FeCl_2$ | Fe.

Dies Element ist, da es im Gegensatz zu dem ersteren reversibel ist, sehr konstant; eine Anordnung aus mit gesättigter Chlorürlösung gefülltem Eisencylinder ergab 72 Stunden einen konstanten Strom von 1,2 Ampere. Weitere Messungen betrafen Elemente des Typus


Zn | NaCl — Ferri- oder Ferrocyankalium | Kohle.

Sie ergaben:

mit	reinem Ferridcyankalium	1,438 Volt,
„	Ferridcyankalium und ganz wenig Ferrocyankalium .	1,401 „
„	$^3/_4$ Vol. Ferridcyankalium und $^1/_4$ Vol. Ferrocyankalium	1,332 „
„	gleichem Vol. der beiden Lösungen	1,323 „
„	$^1/_4$ Vol. Ferridcyankalium und $^3/_4$ Vol. Ferrocyankalium	1,292 „
„	reinem Ferrocyankalium	1,105 „

mit ziemlich guter Konstanz.

Um den Widerstand des Daniellelementes, der im Allgemeinen 2—3 Ohm beträgt, herabzudrücken, benutzt Verf. folgende Konstruktion: Im porösen Thoncylinder steht ein Cylinder von einer dünnen Bleiplatte geformt mit Durchbohrungen oben und unten für Cirkulation der Flüssigkeit. Unten ist der Bleicylinder von einem Netze von Kupferdraht geschlossen, da er ausser als Elektrode zugleich als Behälter für die Kupfersulfatkrystalle dient. Der Zinkcylinder ausserhalb der Thonzelle ist von einer Lösung von Magnesiumchlorid (2 : 5) umgeben. Mit einer wirksamen Elektrodenfläche von 400 qcm und einem Abstand zwischen den Elektroden von 2 cm ist der innere Widerstand nur 0,4 bis 0,5 Ohm.

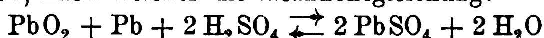
A. Mauri bestimmte die elektromotorischen Kräfte von Elementen mit verschiedenen Quecksilber- und Kupfersalzen und diejenige beim Kontakt von Lösungen verschiedener Konzentration und verschiedener Temperatur.[1] Zunächst untersuchte Verf. Zellen mit Mercuroacetat, deren E. M. K. um so grösser ist, je grösser die Verdünnung. Er beschreibt die Anordnung verschiedener Normalelemente der Art und theilt in mehreren Tabellen, die in dem Auszug nicht wiedergegeben sind, die elektromotorischen Kräfte von Elementen mit gesättigten Lösungen verschiedener Zink- und Quecksilbersalze, sowie von Elementen mit Merkurosulfat, in denen das Zink in Lösungen der Sulfate von Ammonium, Kalium,

1) Atti del R. Ist. Lomb. di Scienze (2) **30.** (1897); nach einem Referat von Spagnuolo, Il nuov. Cim. (4) **7.** 196, 97 (1898).

Natrium und Magnesium, in Zinkammonium- und Zinkkaliumdoppelsalzen und Mischungen von Magnesium- und Zinksulfat, sowie von Natrium- und Zinksulfat steht. Von letzteren haben die Elemente mit Mg, Na, K und NH_4 die grösste E. M. K., wie zu erwarten war, und verändern sich weniger mit der Temperatur. Säulen aus verschiedenen Mischungen von Merkurosalz gegen Zink in Säuren haben mit der Zeit und Temperatur veränderliche Spannungen. Schliesslich werden die elektromotorischen Kräfte von Konzentrationsketten und ihre Temperaturkoeffizienten gemessen, wobei die bekannten Resultate in Bezug auf die Abhängigkeit von der Temperatur erhalten werden. Zwischen zwei Kupferelektroden in Lösungen von gleicher Konzentration und um 27° verschiedener Temperatur betrug die Spannung 0,03 Volt.

Ein neues galvanisches Element beschreibt M. A. Wischnegorsky.[1] Das Element besteht aus Kobalt und Zinn in Schwefelsäure mit doppeltchromsaurem Kali und giebt einen bedeutenden Strom; das Kobalt ist positiv. Ohne Zusatz des $K_2Cr_2O_7$ fliesst nur ein schwacher Strom im umgekehrten Sinne. Numerische Daten sind nicht angegeben.

Akkumulatoren. — Ueber den Bleiakkumulator sind bekanntlich in den letzten Jahren mehrere Theorien aufgestellt worden, die theilweise den Vorgang im Akkumulator für nicht reversibel erklären und damit ihm die Eigenschaft eines idealen Akkumulators absprechen. In seiner Arbeit: „Zur thermodynamischen Theorie homogener Gemische, 2. Theil: Ueber die chemische Theorie des Bleiakkumulators“ hat nun F. Dolezalek[2] die einfachste der Theorien, nach welcher die Reaktionsgleichung:



$$PbO_2 + Pb + 2\,H_2SO_4 \rightleftarrows 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O$$

ist, und die demgemäss eine vollständige Reversibilität des Akkumulators voraussetzt, thermodynamisch geprüft. Zwar hat Streintz schon darauf hingewiesen, dass die Wärmetönung obiger Reaktion (87000 cal = 1,885 Volt) mit der E. M. K. des Akkumulators (1,9 Volt) sehr nahe übereinstimmt, doch ist dies noch kein zwingender Beweis dafür, dass der Strom liefernde Prozess nach obiger Gleichung verläuft, da andere Prozesse ähnliche Wärmetönungen haben könnten. Verf. benutzt das von Heim, Streintz u. A. unzweifelhaft festgestellte Ansteigen der elektromotorischen Kraft des Bleiakkumulators mit der Konzentration der Schwefelsäure, um auf zwei verschiedenen

1) Journ. Russ. Physik. Chem. Ges. **30**. 11.

2) Diss. Göttingen. Zeitschr. f. Elektrochem. **4**. 349—355. Wied. Ann. **65**. 894—917.

Wegen diese Abhängigkeit zu berechnen, und mit obigen Beobachtungen zu vergleichen. Da diese Frage für die Theorie des Bleiakkumulators von grosser Wichtigkeit ist, so seien die Entwicklungen des Verf. hier eingehend wiedergegeben.

Schaltet man Akkumulator I mit konzentrirter gegen Akkumulator II mit verdünnterer Säure, so wird bei Stromentnahme aus diesem System II geladen, I entladen. Der Effekt besteht in Ueberführung von Schwefelsäure von I nach II und von Wasser von II nach I. Ist $\varDelta E$ die Differenz der elektromotorischen Kräfte von I und II, so ist die Aenderung der freien Energie bei der Zersetzung von 1 g-Aeq.

$$F = \varDelta E \; 96540 \text{ Voltcoulomb} \quad . \; . \; . \; . \quad (1)$$

F können wir nun auf zwei anderen voneinander unabhängigen Wegen berechnen.

1. Thomson hat für die Wärmeentwicklung beim Vermischen von a Mol H_2SO_4 mit b Mol H_2O die empirische Formel aufgestellt:

$$W = \frac{a \cdot b}{b + 1{,}798\,a} \; 17860 \text{ cal.}$$

Die partiellen Differentialquotienten von W nach a resp. b sind aber die Beimischungswärmen von 1 H_2SO_4 resp. 1 H_2O (Q und Q') zu einer grossen Menge Schwefelsäurelösung von dem Gehalt a Mol H_2SO_4 und b Mol H_2O:

$$Q = \frac{\partial W}{\partial a} = \frac{17860\,b^2}{(b + 1{,}798 a)^2} \text{ cal},$$

$$Q' = \frac{\partial W}{\partial b} = \frac{1{,}798\,a^2}{(b + 1{,}798\,a)^2} \; 17860 \text{ cal.}$$

Die dem stromliefernden Prozess in unserm System von zwei gegeneinander geschalteten Akkumulatoren entsprechende Aenderung der Gesammtenergie (Wärmetönung) U ist also:

$$U = Q_{II} - Q_I + Q'_I - Q'_{II}.$$

Nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie ist

$$F = U + T \frac{\partial F}{\partial T}$$

(T absolute Temperatur), so dass unter Benutzung von Gleichung (1) und durch Ersetzen der Voltcoulomb durch ihr Wärmeäquivalent (0,239 g-cal):

$$\varDelta E = \frac{U}{23073} + T \frac{\partial \varDelta E}{\partial T} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

wird. Die Gleichung lässt sich auswerthen, da der Temperaturkoeffizient des Akkumulators mit seiner Abhängigkeit von der Säurekonzentration von Streintz gemessen ist.

2. Die Arbeit der Ueberführung von 1 H_2SO_4 von I nach II ist gleich der Differenz der Beimischungsarbeiten von 1 H_2SO_4 zu II und zu I. Die Beimischung kann so geschehen, dass wir zu 1 Mol H_2SO_4 soviel Wasser aus dem Akkumulator II hinüberdestilliren, dass wir eine Schwefelsäure von gleicher Konzentration wie die in I erhalten, welche wir ohne Arbeitsaufwand oder -gewinn zu I mischen können. Sind $n = 18\frac{b}{a}$ gr. Wasser auf 1 Mol H_2SO_4 in dieser Säure enthalten, so müssen wir n Mol Wasser destilliren. Sind die Wasserdampfspannungen der Akkumulatorsäuren p_1 und p_2, der variable Druck über dem Mol H_2SO_4 p, so ist die Destillationsarbeit von 1 g H_2O:

$$\frac{RT}{18}\ln\frac{p_1}{p},$$

von n gr. H_2O

$$A_I = \frac{RT}{18}\int_0^n \ln\frac{p_1}{p}\,dn.$$

Die mit der Ueberführung von 1 Mol H_2SO_4 von I nach II verbundene Arbeitsleistung ist also

$$A_{II} - A_I = \frac{RT}{18}\int_0^{n_2} \ln\frac{p_2}{p}\,dn - \frac{RT}{18}\int_0^{n_1} \ln\frac{p_1}{p}\,dn$$

$$= \frac{RT}{18}\left(n_2 \ln p_2 - n_1 \ln p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \ln p\,dn\right).$$

Die Wasserüberführung von Akkumulator II nach Akkumulator I vermag eine Arbeit zu leisten, welche gleich der Destillationsarbeit von 1 Mol Wasser von II nach I, also gleich

$$RT\ln\frac{p_2}{p_1}$$

ist. Unter der Berücksichtigung, dass

$$\frac{R}{96\,540 \text{ Coulomb}} = 0{,}860 \cdot 10^{-4} \text{ Volt}$$

ist, erhalten wir

$$\varDelta E = \frac{0{,}860 \cdot 10^{-4}}{18}\, T\left(n_2 \ln p_2 + 18 \ln\frac{p_2}{p_1} - n_1 \ln p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \ln p\,dn\right)$$

$$= 0{,}110 \cdot 10^{-4}\, T\left(n_2 \overset{10}{\log} p_2 + 18 \overset{10}{\log}\frac{p_2}{p_1} - n_1 \overset{10}{\log} p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \overset{10}{\log} p\,dn\right) \quad (3)$$

Diese Gleichung lässt sich mit Hülfe der von Dieterici gemachten Dampfspannungsmessungen von Schwefelsäurelösungen auswerthen.

Verf. stellte Messungen an Plantéakkumulatoren bei verschiedenen Konzentrationen an; die folgende Tabelle enthält die gefundenen im Vergleich mit den auf beiden Wegen berechneten Spannungen derselben; zur Berechnung wurden die aus den Formeln gefundenen ΔE-Werthe zu dem Werth von III = 2,05 addirt.

Nr.	Säuredichte	$^0/_0$ H_2SO_4	n	Dampfdruck p mm Hg	Elektromotorische Kraft E Volt berechnet aus U	berechnet aus p	gemessen Verfasser	gemessen Streintz
I	1,496	58,37	69,88	0,796	2,23	2,27	2,29	—
II	1,415	50,73	95,16	1,438	2,16	2,18	2,18	2,20
III	1,279	35,82	175,58	2,900	2,05	2,05	**2,05**	—
IV	1,140	19,07	415,8	4,150	1,94	1,93	1,94	1,92
V	1,028	3,91	2408,4	4,574	1,83	1,83	1,82	1,82

Die Uebereinstimmung beweist, dass der Vorgang im Bleiakkumulator ein primärer, wie es die Theorien von Liebenow und Le Blanc fordern, und nicht, wie die Theorien von Elbs und Darieus annehmen, ein mit Verlust von freier Energie verbundener sekundärer Vorgang sein kann. Die Untersuchung zeigt auch, dass man durch Zusatz eines die Wasserdampfspannung des Akkumulators erniedrigenden Stoffes, der aber der oxydirenden Wirkung des PbO_2 und der reduzirenden des Bleischwamms widerstehen muss, die elektromotorische Kraft der Akkumulatoren erhöhen kann.

Die Erscheinung des Rückstandes, die die Reversibilität der Akkumulatoren praktisch verhindert, und die in der grösseren elektromotorischen Kraft bei der Ladung gegenüber derjenigen bei der Entladung seine Ursache hat, erklärt Verf. durch Konzentrationsverschiedenheiten. Bei der Ladung entsteht in den Poren der Platten Schwefelsäure, die nur langsam nach aussen diffundirt, d. h. die Platten stehen in Wahrheit in konzentrirterer Säure, und zeigen höhere elektromotorische Kraft als der im Akkumulator sich befindenden Säure entspricht, bei der Entladung ist dasselbe mit Wasser der Fall, mit umgekehrtem Erfolg. Es muss sich also beim Uebergang von Ladung zu Entladung und umgekehrt die E. M. K. zwar nicht stetig, aber ohne Sprung ändern, da sie auf einem mit Zeit verbundenen Konzentrationsausgleich basirt ist, während sie es bei Annahme eines mit höherer Zersetzungsspannung verlaufenden Prozesses bei der Ladung sprungweise thun müsste. In folgender, nach Versuchen gezeichneter Fig. 12 ist AB das mittlere Stück einer normalen Entladungskurve; bei B wurde auf Ladung kommutirt, die Spannung

steigt langsam, bei *C* auf Entladung, die Spannung fällt ebenfalls allmählich.

Aus den obigen Betrachtungen erklärt es sich leicht, dass bei grösserer Stromdichte der Entladung und Ladung der Rückstand grösser wird, da die durch die schnellere Konzentrationserniedrigung bezw. -erhöhung in den Plattenporen verursachten Spannungsanomalien vergrössert werden.

Bei Beginn des Ladestroms wird im ersten Moment die Konzentration der Schwefelsäure unmittelbar an den aktiven Massen und mit ihr die Klemmenspannung rapide wachsen, sodann aber der Widerstand bei weiterem Füllen der Plattenporen mit konzentrirterer Säure und mit ihm die Klemmenspannung fallen. Die normale Ladekurve zeigt denn auch zu Anfang ein schwaches Maximum.

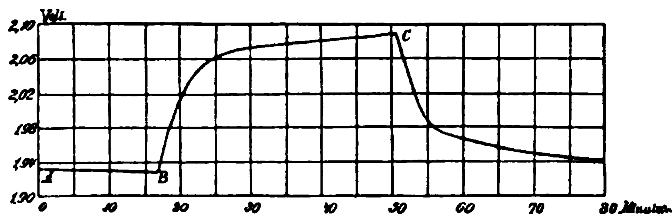


Fig. 12.

Ferner giebt Verf. für den Nutzeffekt eines Akkumulators in seiner Abhängigkeit von Stromstärke und Zeitdauer eine Formel, zu der er durch folgende Ueberlegung geführt wird. Der Ausgleich der Konzentrationsunterschiede der Säure in und ausserhalb der Plattenporen geschieht durch Konzentrationslokalströme, da eine Hydrodiffusion mit der starken Zersetzung durch den Lade- bezw. Entladestrom nicht würde Schritt halten können. Tritt nun Gleichgewicht ein, d. h. wird die durch die Zersetzung verursachte Konzentrationsdifferenz gleich dem durch die Lokalströme bewirkten Konzentrationsausgleich, so muss, da der Vorgang reversibel ist, der Energieverlust ε im Akkumulator gleich der durch die Summe der Konzentrationsströme i in der Zeitsumme t und bei der Summe der Widerstände in den Poren w

$$\varepsilon = i^2 w t \text{ Voltcoulomb}$$

sein. Vernachlässigen wir den Widerstand des metallisch leitenden Plattenmaterials gegen den Widerstand der Säure in den Poren, und ist γ die Kapacität der Poren (k die Leitfähigkeit der Säure), so ist

$$\varepsilon = \frac{\gamma i^2 t}{k} \text{ Voltcoulomb.}$$

Die Ausgleichgeschwindigkeit des Konzentrationsgefälles ist proportional i, die Bildungsgeschwindigkeit proportional dem Akkumulatorenstrom J, beim stationären Zustand letztere aber gleich ersterer, also ist J^2 proportional i^2, und

$$\varepsilon = C\frac{\gamma}{k}J^2 t \text{ Voltcoulomb.}$$

C ist der Proportionalitätsfaktor. Bei gleichen Lade- und Entladestromstärken wird k nahezu von J unabhängig sein, so dass wir $C\frac{\gamma}{k} = K$ (K = konst.), und

$$\varepsilon = KJ^2 t$$

und bei veränderlicher Stromstärke

$$\varepsilon = K\int J^2 dt$$

setzen können. Verf. berechnet aus einigen von Schoop ausgeführten Messungen K; es zeigt sich, dass K konstant ist, soweit man es bei den technisch ausgeführten Messungen erwarten kann. Da die Säure in den Plattenporen bei der Ladung konzentrirter, bei der Entladung verdünnter ist als aussen, so würde bei der Ladung ε ein Minimum erreichen bei Verwendung von Akkumulatorsäure, welche etwas verdünnter ist als diejenige von maximaler Leitfähigkeit, bei der Entladung dagegen bei Anwendung von Säure, welche konzentrirter ist als letztere. Bei annähernd gleicher Lade- und Entladestromstärke arbeitet der Akkumulator daher mit maximalem Nutzeffekt, wenn er mit Säure von maximaler Leitfähigkeit, d. h. mit Säure von 30,4 % H_2SO_4 und der Dichte 1,224 gefüllt ist, wie auch aus Messungen von Earle und Heim hervorgeht.

Die geringe Kapacität des Akkumulators, als welche die einer geladenen Platte bis zu zehnprozentigem Potentialabfall zu entnehmende Elektricitätsmenge definirt ist, liegt nicht an einem Mangel an aktiver Masse, sondern an einem Mangel an Säure, wie folgender einfache von Liebenow angestellte Versuch zeigt (Fig. 13). Die negative Gitterplatte P ist als Fenster in den Bleikasten K gelötet. In demselben befindet sich die positive Platte P'. Steht aussen und innen die Säure gleich hoch, so ist die Kapacität der Platte 14,4 Amp.-St. Ist dagegen das Niveau in K höher, so dass durch die Platte P immer frische Säure gepresst wird, so beträgt die Kapacität 41,6 Amp.-St., also nahezu dreimal so viel.

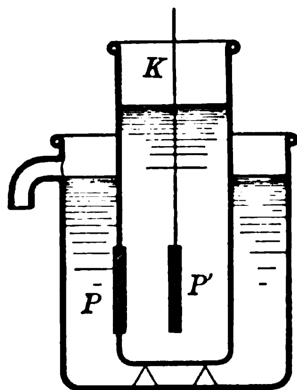


Fig. 13.

Da der Konzentrationsausgleich durch Konzentrationsströme bewirkt wird, so ist die metallische Leitfähigkeit der Elektrodensubstanz nothwendig für einen Akkumulator, wie auch die metallische Leitfähigkeit der Depolarisatoren in Elementen.

In einer ausgedehnte Messungen enthaltenden Arbeit von P. Schoop und H. Benndorf,[1] die ein vorwiegend technisches Interesse hat, erklären Verf. die von Dolezalek aufgestellte Vermuthung, dass eine Nutzeffektsbestimmung an einem Akkumulator, d. h. die Bestimmung von K in Gleichung $\varepsilon = KJ^2t$ genügt, um das Verhalten eines Akkumulatoren bei irgend einer anderen Beanspruchungsintensität zu charakterisiren, für unzutreffend, jedoch ohne eingehende Behandlung dieser Frage.

Polarisation und Elektrolyse.

Zersetzungsspannungen. Polarisation.

Die dem von Nernst im Mai 1897 vor der deutschen chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrage „Ueber die elektrolytische Zerlegung wässriger Lösungen“ (Jahrb. 4. 81) zu Grunde liegenden Versuche sind nunmehr in der Arbeit von L. Glaser[2] (Studien über die elektrolytische Zersetzung wässriger Lösungen) erschienen.

Der erste Theil der Arbeit behandelt die Bildung des Wassers in der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette. Von den untersuchten Gaselementen waren immer 5 bis 6 gleiche in U-Röhrenform hergestellt und wurden fortwährend von den Gasen durchströmt. Die E. M. K. wurde nach der Poggendorf'schen Kompensationsmethode bestimmt. Während Smale gefunden hatte, dass man erst bei einer bestimmten Elektrodengrösse die Maximalwerthe erhält, kommt Glaser zu dem Resultate, dass bei guter Platinirung die Grösse der Elektroden durchaus keine Rolle spielt. Die benutzten Gase (Wasserstoff aus

1) Elektrochem. Zeitschr. 5. 135.

2) Diss. Göttingen und Ztschr. für Elektroch. IV. 355—359, 373—379, 397—402 und 424—428.

Zn und H_2SO_4 aq., mit KOH- und $KMnO_4$-Lösung gewaschen, Sauerstoff aus einer Elkan'schen Bombe mit KOH-Lösung gewaschen) ergaben dieselben Werthe wie elektrolytisch entwickelte Gase. Es wurde eine grosse Reihe von Messungen mit Lösungen von Säuren, Basen und Salzen ausgeführt, die im Mittel als E. M. K. der Gaskette 1,080 Volt ergaben, bezogen auf ein Normalclarkelement. Bei Salzen muss die Lösung schwach sauer oder alkalisch gemacht werden. Durch Messung der Einzelpotentiale wurde festgestellt, dass sich die Wasserstoffelektrode weit schneller als die Sauerstoffelektrode einstellt, jedoch kann die Einstellung durch eine kleine Menge Wasserstoffsuperoxyd bedeutend beschleunigt werden. Bei Basen wird der Maximalwerth schneller erreicht als bei Säuren, auch liegen die Werthe bei Kalilauge etwas höher als die gewöhnlichen (Mittel 1,085 Volt), wie dies auch Smale gefunden hat. — Als Temperaturkoeffizient wurde im Mittel von sechs mit verschiedenen Lösungen bestimmten Werthen 0,00143 gefunden, während Smale hierfür die Zahl 0,001416 fand. — Eine Gaskette mit sehr konzentrirtem Elektrolyten muss einen höheren Werth haben, als eine solche mit verdünntem Elektrolyten, da hier die Dampfdrucke der Lösungen von Einfluss sind. So berechnet sich aus den Dampfdruckerniedrigungen für normale und zehnfach normale Natronlauge eine Differenz von 0,009 Volt, während 0,007 Volt gefunden wurden. — Im Allgemeinen bestätigen die Messungen des ersten Theiles der Arbeit den schon von Smale bewiesenen Satz, dass die Wasserbildung in der Gaskette ein reversibler Vorgang ist.

Der zweite Theil der Arbeit betrifft die Zersetzung des Wassers. Für den Zersetzungspunkt von angesäuertem Wasser ist von mehreren Forschern ziemlich übereinstimmend ungefähr 1,67 Volt gefunden worden, so dass zwischen diesem Werthe und dem der Gaskette die sehr grosse Differenz von 0,59 Volt besteht. Durch Glaser's Versuche wird nun zunächst gezeigt, dass schon bei 1,08 Volt ein Zersetzungspunkt des Wassers sich befindet. Freilich ist das Anwachsen der Stromstärke zwischen 1,08 und 1,67 Volt nur ein geringes, weshalb dieser Zersetzungspunkt den früheren Forschern überhaupt entgangen ist. Der Werth von 1,08 Volt ist also nicht nur durch Messung der Gaskette, sondern auch durch Bestimmung der Zersetzungsspannung festgestellt worden.

Um die Vorgänge an Anode und Kathode getrennt zu untersuchen, wurde die Polarisation an der einen Elektrode auf ein Minimum herabgedrückt, indem man dieselbe sehr gross gegenüber der anderen Elektrode wählte. Die grosse Elektrode wird „Arbeits-

elektrode", die kleine „Versuchselektrode" genannt. Die Einrichtung war also bei den Versuchen derart getroffen, dass ein grosses platinirtes Platinblech, welches mit Luft gesättigt war, mit einem 3 mm langen Platindrahte zu einer Kette vereinigt wurde, wie es die beistehende Fig. 14 zeigt.

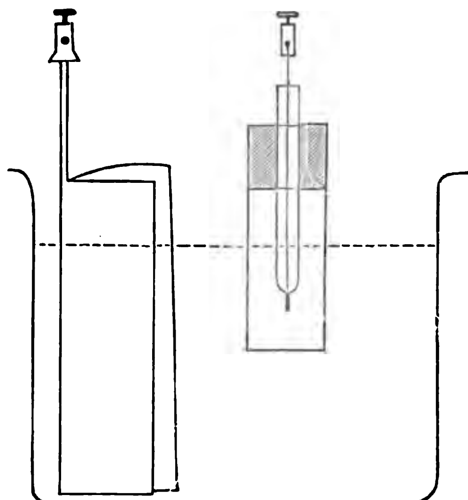


Fig. 14.

Folgender Versuch, bei welchem die Versuchselektrode Kathode war, ist mit $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure erhalten und zeigt die Empfindlichkeit der Methode. Die drei Ablesungen fanden sofort, $^1/_2$ Minute und 1 Minute nach Stromschluss statt (n_1, n_2 und n_3).

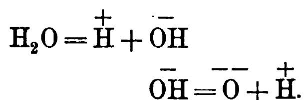
Volt	n_1	n_2	n_3	$\frac{di_2}{de}$
0,050	0	0	0	0
0,200	0,1	0	0	1,5
0,265	0,2	0,1	0,1	5,9
0,350	0,7	0,6	0,6	9,3
0,420	1,3	1,25	1,25	2,1
0,515	1,7	1,45	1,25	—7,1
0,550	1,5	1,20	1,10	1,9
0,655	1,7	1,40	1,35	3,2
0,750	2,0	1,70	1,55	2,4
0,800	2,15	1,82	1,65	2,7
0,848	2,30	1,95	1,75	1,4
0,900	2,40	2,02	1,95	1,0
0,982	2,50	2,10	2,00	1,1
1,020	2,90	2,50	2,30	181
1,100	27,0	17,0	13,2	386
1,170	56,4	44,0	38,5	330
1,285	92,8	81,8	77,2	

Der Wasserzersetzungspunkt (Abscheidung von $\overset{+}{H}$-Ionen an der kleinen Elektrode) tritt hier mit besonderer Schärfe auf, so dass wohl jeder Zweifel schwinden muss, dass sich an dieser Stelle ein experimentell leicht bestimmbarer, deutlicher Zersetzungspunkt befindet.

Versuche mit 0,001, 0,01, 0,1 und 1,0 normaler Schwefelsäure ergaben alle denselben Werth. Die E. M. K. zur Zersetzung des Wassers ist nahezu konstant für verschiedene Konzentrationen. Auch bei Basen ist der Zersetzungspunkt für die Abscheidung der $\overset{+}{H}$-Ionen zu erkennen, aber er ist bei weitem nicht so deutlich. Es ergiebt sich überhaupt die Regel: *Um den Zersetzungspunkt eines Ions scharf zu erhalten, muss dasselbe in dem zu untersuchenden Elektrolyten in relativ grosser Menge vorhanden sein.*

Auch bei Basen mässiger Konzentration zeigt sich der Punkt von 1,08 Volt von der Konzentration unabhängig, dagegen wurde für eine zehnfach normale Natronlauge eine wesentliche Erhöhung gefunden, wie ein Gleiches ja auch bei der entsprechenden Gaskette der Fall war.

Ist die Versuchselektrode Anode, die grosse Luftelektrode also Kathode, so ergiebt sich ein Zersetzungspunkt von 0,59 Volt, welcher bei Basen jedoch viel auffallender ist als bei Säuren. Hier gelangt das Hydroxylion zur Abscheidung, das in grosser Konzentration vorhanden ist. Setzt man das Potential der Luftelektrode gleich 0, so sind 1,08 Volt in einer Richtung erforderlich, um Wasserstoffionen abzuscheiden, 0,59 Volt in entgegengesetzter Richtung zur Abscheidung von Hydroxylionen und man findet durch Addition den für Säuren und Basen gleichen Werth der Wasserzersetzung, nämlich den schon von *Helmholtz*, *Leblanc* und Anderen bestimmten Werth von 1,67 Volt. Auf Grund einer von *Küster* geäusserten Vermuthung kann man nun eine stufenweise Dissociation des Wassers nach Art einer zweibasischen Säure annehmen:



$$H_2O = \overset{+}{H} + \overset{-}{OH}$$
$$\overset{-}{OH} = \overset{=}{O} + \overset{+}{H}.$$

Zwar ist bisher keine Ursache gewesen, $\overset{=}{O}$-Ionen anzunehmen, da man Sauerstoff, der bei elektrochemischen Vorgängen in Reaktion trat, stets als Hydroxylion wirkend dachte. Doch erklärt die Annahme von doppelt geladenen Sauerstoffionen vorzüglich den äusserst schwachen anodischen Zersetzungspunkt von 1,08 Volt und macht die Wirkungsweise der Gaskette völlig klar. Hier geht der Sauerstoff durch Vermittlung des Platinschwarzes als doppelt geladenes Sauerstoffion in Lösung. Die Resultate des zweiten Theils sind also folgende: 1. Der Werth der Gaskette zeigt sich auch bei der Zer-

setzung des Wassers wieder. Bildung und Zersetzung des Wassers ist demnach ein streng reversibler Prozess. 2. Man kann von einem zweifachen Zersetzungspunkte des Wassers sprechen. 3. Zur Erklärung der Vorgänge scheint es nothwendig, das Vorhandensein von doppelt geladenen $\overline{\overline{O}}$-Ionen anzunehmen.

Ein dritter Theil der Arbeit behandelt die Zersetzung der gelösten Stoffe. Aus den Untersuchungen von Leblanc ist zu schliessen, dass jedem Ion eine bestimmte Gegenkraft innewohnt, die zur Abscheidung überwunden werden muss. Weil beim Zersetzungspunkt die Ionen paarweise die Lösungen verlassen, ist die zur Elektrolyse aufzuwendende Kraft die Summe der beiden Gegenkräfte. Da jedem Ion sonach ein bestimmter Entladungspunkt zukommt, so ist bei getrennter Untersuchung der anodischen und kathodischen Zersetzung zu erwarten, dass ebensoviele Zersetzungspunkte auftreten werden, als Anionen resp. Kationen in der Lösung vorhanden sein können. Dies wird durch Glaser's Versuche bestätigt. Setzt man z. B. das zur Abscheidung von Wasserstoff nothwendige Potential gleich Null, so ergeben sich für Schwefelsäure vier Zersetzungspunkte:

Abscheidung von	$\overline{\overline{O}}$	$\overline{OH}$	$\overline{\overline{SO_4}}$	$\overline{HSO_4}$
	1,08	1,67	1,95	2,65

Auch für verschiedene Kationen wurde Aehnliches gefunden. So ergaben sich die folgenden kathodischen Zersetzungspunkte von Hydroxyden.

KOH	= 1,00	normal	1,40 Volt	
NaOH	= 1,00	„	1,315 „	
$Mg(OH)_2$	= 0,0002	„	1,395 „	gesättigte Lösungen.
$Ca(OH)_2$	= 0,02	„	1,33 „	
$Ba(OH)_2$	= 0,22	„	1,185 „	
$Sr(OH)_2$	= 0,063	„	1,20 „	

Die Zersetzungspunkte liegen für die obigen Lösungen alle noch über dem Zersetzungspunkt des Wassers; aber schon Strontiumhydroxyd und Bariumhydroxyd liegen demselben ziemlich nahe.

Mit Hülfe der erhaltenen Resultate wird nun die Frage nach primärer oder sekundärer Wasserzersetzung von Neuem diskutirt, und es ergiebt sich so als Hauptresultat des dritten Theiles der Arbeit, dass die Wasserzersetzung, wenn sie prinzipiell auch primär erfolgen kann, in Wirklichkeit wohl bei einigermaassen beträchtlichen Strömen vorwiegend sekundär erfolgt.

An die Arbeit von Glaser schliesst sich eng an die von E. Bose: Studien über Zersetzungsspannungen,[1] in der die Resultate Glaser's geprüft und weiter verfolgt werden. Bei den ersten orientirenden Versuchen wurde bemerkt, dass der Zersetzungspunkt nicht als wirklicher Sprung eintrat, sondern dass die Kurve $i = f(e)$ sich in nächster Nähe des Zersetzungspunktes stetig krümmte. Dieser Umstand, sowie andere Schwierigkeiten der früheren Methode gaben Veranlassung, eine andere Beobachtungsweise und zwar eine solche mit kontinuirlich ansteigender Spannung auszuarbeiten. Dadurch, dass man hier die Ablesungen beliebig nahe aneinanderlegen konnte, ergab sich die Möglichkeit, zu prüfen, inwieweit die Forderung eines scharfen Zersetzungspunktes erfüllt

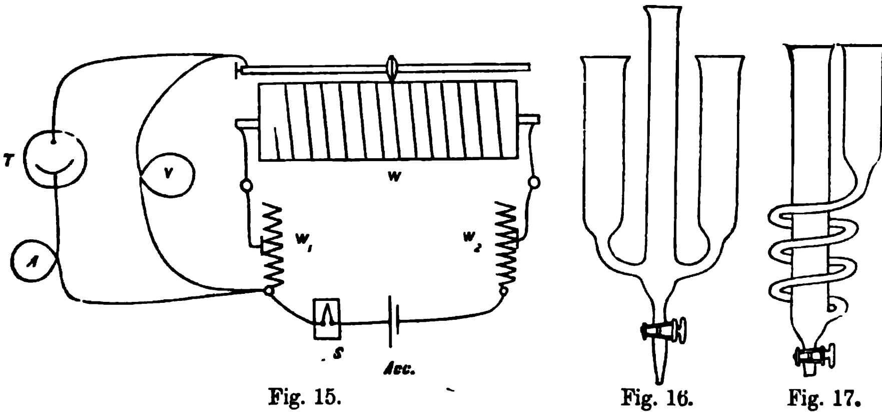


Fig. 15. Fig. 16. Fig. 17.

war, bezüglich unter welchen Bedingungen man sich den theoretischen Verhältnissen am meisten nähern konnte. Der Apparat zur Erzeugung einer kontinuirlich ansteigenden Spannung bestand im Wesentlichen aus einer Art Brückenwalze, welche durch eine mechanische Vorrichtung langsam gedreht werden konnte. Die Geschwindigkeit der Spannungsänderung konnte in sehr weiten Grenzen geregelt werden, auch wurde gezeigt, dass die Resultate innerhalb der Versuchsfehler völlig unabhängig von ihr sind.

Beistehende Zeichnung (Fig. 15) veranschaulicht die Versuchsanordnung. W ist die Walze, W_1 und W_2 sind die Widerstände, welche gestatten, das gewünschte Spannungsbereich an die Enden der Walze zu legen; *Acc* die Stromquelle, V Spannungsmesser, A Strommesser, T Trog. Als Gefässe haben sich die in Fig. 16 und 17 dargestellten als sehr brauchbar erwiesen. Letztere mit

1) Diss. Göttingen. Ztschr. f. Elektroch. 4. 153—177.

Spiralröhren von verschiedener Länge und Weite dienten zur Herabsetzung des Reststromes bei Bestimmung **erster** Zersetzungspunkte, wo es sich als vortheilhaft erwies, mit möglichst kleinen Strömen zu arbeiten.

Als Normalelektroden dienten Gaselektroden, sowohl O_2-, als auch H_2-Elektroden. Die kleinen Versuchselektroden waren in Glasröhren eingeschmolzene Pt-Drähte von verschiedener Länge, die längeren, zu einer kleinen Spirale zusammengerollt, für **erste** Zersetzungspunkte, die kleineren, herab bis zu Drahtquerschnitten von unter 0,1 qmm, zur Bestimmung höherer Zersetzungspunkte von Säuren. Um die Gaselektroden stets gleichmässig gesättigt zu erhalten, perlte dauernd Gas in feinen Bläschen durch die Lösung.

Zur Prüfung der Methode wurden zunächst orientirende Versuche (Abscheidung von Ag, Cu, Hg, Br, J aus Lösungen verschiedener Konzentration) unternommen, die zugleich dazu dienten, andere für die Bestimmung von Zersetzungspunkten wichtige Faktoren festzulegen. Dabei zeigte sich für alle Stoffe etwa das der schematischen Fig. 18 entsprechende Bild. (Kurve *I*—*V* sollen für Lösungen von 1,0—0,0001 Normalgehalt der untersuchten Substanz, jedoch stets in normal saurer Lösung gelten.) Alle Kurven zeigen das Gemeinsame, dass der Zersetzungspunkt nie ein absolut scharfer ist, doch hat sich ergeben, dass, je kleiner man die Stromdichte an der kleinen Elektrode wählen kann (nur bei **ersten** Zersetzungspunkten möglich), die Kurvenform sich desto mehr der theoretischen Form mit scharfem Knick nähert. Der Theorie gemäss steigt der Zersetzungspunkt mit wachsender Verdünnung an. Bei verdünnten Lösungen trat ein Umlenken der Kurven (mit *!* bezeichnet) nach dem ersten Anstieg ein. Dies konnte so weit gehen, dass bei sehr verdünnten Lösungen der Zersetzungspunkt überhaupt nicht in Erscheinung trat (*V*). Im theoretischen Theil der Arbeit wird die Krümmung der Kurven beim Zersetzungspunkt durch Konzentrationsverschiebungen, das Umlenken der Kurven nach dem Anstieg durch Ionenmangel erklärt.

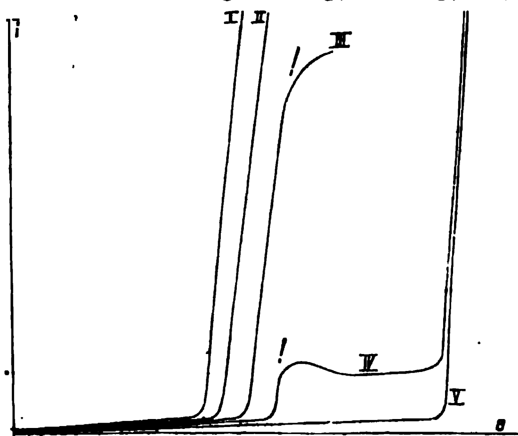


Fig. 18.

Anodische Zersetzungspunkte von Säuren.

Name der Säure		Konz.	1. Zers.-Punkt	2. Zers.-Punkt	3. Zers.-Punkt
Schwefelsäure		2,3	1,67	1,94	—
Salpetersäure		2,3	1,66	1,88	—
Phosphorsäure[1]		7	1,67	1,96	2,18
Monochloressigsäure	[2]	6	1,67	1,98	—
Dichloressigsäure	[2]	2,2	1,67	2,23	—
[Trichloressigsäure	[2]	3	[1,53]	[2,26]	—
Ameisensäure	[3]	3,5	1,69	1,88	—
Essigsäure	[3]	3,5	1,67	2,05	—
Propionsäure	[3]	3,5	1,68	2,20	—
Buttersäure	[3]	3,5	1,67	2,35	—
Valeriansäure	[3]	3,5	1,67	—	—
Bernsteinsäure	[4]	gesättigt	1,66	2,03	2,5
Aepfelsäure	[4]	1,0	1,67	1,9	2,25—2,3
Weinsäure	[4]	1,2	1,66	1,85	2,2
Citronensäure[5]		1,9	1,64	1,94	2,16
Milchsäure		2,8	1,65	2,15	—
Benzoësäure	[6]	gesättigt	1,67	2,0	—
p-Amidosäure	[6]	"	1,68	2,0	—
Salicylsäure	[6]	"	1,66	2,0	—
Phtalsäure	[6]	"	1,68	1,97	2,6

1) Oberhalb 2,2 Volt krümmt die Kurve sich noch dauernd, es scheinen dort wohl noch mehr Zersetzungspunkte vorhanden zu sein, Verf. konnte jedoch keinen mehr sicher festlegen.

2) Hier findet kathodische Depolarisation statt. Bei den Chloressigsäuren steigt die Zersetzungsspannung mit dem Chlorgehalt an, was besonders deutlich wird, wenn man die Depolarisation für die Trichloressigsäure in Rechnung setzt; man erhält dann: 1,98, 2,23, 2,4.

3) Bei den normalen Fettsäuren steigt der Zersetzungspunkt mit dem Kohlenstoffgehalt gleichmässig an; doch wurden die Zersetzungspunkte dabei auch unschärfer, so dass bei Valeriansäure schon kein Zersetzungspunkt mehr zu erkennen war.

4) Durch Einführung von Hydroxyl sinkt hier der Zersetzungspunkt in der Reihe Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, alle zeigen als zweibasische Säuren auch zwei charakteristische Zersetzungspunkte.

5) Ein dritter charakteristischer Zersetzungspunkt, der wegen der drei COOH-Gruppen der Citronensäure zu erwarten war, war bis 3,8 Volt nicht zu bemerken.

6) Bei den verschiedenen aromatischen Säuren scheinen die Zersetzungspunkte sehr nahe bei einander zu liegen. Phtalsäure als zweibasische Säure zeigt wieder zwei Zersetzungspunkte.

Kupfersalzlösungen zeigen zwei charakteristische Zersetzungspunkte, deren erster wahrscheinlich Ionen $\overset{+}{Cu}$—$\overset{+}{Cu}$ zuzuschreiben ist. Eine Sauerstoffelektrode wird in Merkurosalzlösungen stark depolarisirt. Für die Bestimmung hoher Zersetzungspunkte versagen die bisherigen Methoden, es wird daher für diesen Zweck eine Differentialmethode vorgeschlagen. Die Versuche Glaser's, betreffend den anodischen Zersetzungspunkt von 1,08 Volt (Abscheidung der $\overset{--}{O}$-Ionen), werden wiederholt und seine Resultate bestätigt. Ueber die Abscheidung des Silbers aus verschieden konzentrirten und temperirten sauren Nitratlösungen wurden genauere Messungen angestellt, aus denen sich ergiebt, dass Silber als einfach geladenes Ion $\overset{+}{Ag}$ zur Abscheidung gelangt.

Ferner wurde eine grössere Anzahl von Säuren untersucht, um deren höhere (charakteristische) Zersetzungspunkte aufzufinden. Die Resultate finden sich in der Tabelle auf S. 163, aus der auch hervorgeht, dass soviel charakteristische Zersetzungspunkte vorhanden sind, als Ionen der betr. Säure durch stufenweise Dissociation vorhanden sein können.

Den Schluss der Arbeit bilden theoretische Erörterungen über Konzentrationsverschiebungen an den Elektroden, um über die beobachteten Eigenthümlichkeiten der Zersetzungskurven Aufschluss zu geben. Dieselben lassen sich im Auszug nicht wiedergeben.

Polarisation. — In einer vorläufigen Mittheilung über Polarisation und inneren Widerstand elektrolytischer Zellen stellt K. E. Guthe[1] eine Formel auf, die der Polarisation für den Widerstand einer Zelle Rechnung trägt und das Wachsen des Widerstandes mit abnehmendem Strom eliminirt. Mit grossen Elektroden hat Haagn (Jahrb. **3.** 54 und **4.** 73 und 197) die Unabhängigkeit des Widerstands von der Stromdichte erwiesen, nicht aber für kleine Elektroden. Ist ϱ der scheinbare, r der wirkliche Widerstand, P der Grenzwerth der Polarisation und J der Strom, so lautet die Formel:

$$\varrho - r = \frac{P}{J}(1 - e^{KJ}),$$

aus welcher folgt, dass für grosse Ströme $\varrho = r$ ist, und $\varrho - r$ unendlich gross für J gleich Null. Messungen an Kupfersulfat zwischen Kupferelektroden zeigten, dass der nach obiger Formel berechnete Werth für r konstant ist. Die Kohlrausch'sche Methode gab kleinere Werthe für r, woraus Verf. schliesst, dass sie für Zellen mit kleinem Widerstand keine genauen Werthe giebt.

---

1) Physical Review 7. 193—198.

Ueber eine einfache Methode zur Bestimmung der Polarisation wurde ein Vortrag von C. Heim[1] gehalten. Die Spannung an einer Zelle beträgt bekanntlich

$$p_1 = e + iw,$$

i Strom, w Widerstand, e Polarisationsspannung. Schiebt man in die Zelle eine Mittelelektrode aus unlöslichem Material, die so gut eingepasst ist, dass sie die Zelle in zwei abgeschlossene Kammern theilt und der Strom durch sie hindurchgehen muss, so bildet sich an den beiden Seiten der Mittelelektrode ebenfalls die Polarisationsspannung e aus. Bringt man dann den Strom auf dieselbe Stärke wie vorhin, so ist die Spannung an der Zelle

$$p_2 = 2e + i \cdot w,$$

(wobei vorausgesetzt wird, dass sich durch das Einschieben der Elektrode der Widerstand nicht merklich verändert, was durch passende Wahl der Dimensionen erreicht werden kann), und

$$e = p_2 - p_1.$$

Ueber den Zusammenhang der elektrolytischen Polarisation mit dem Druck zwischen 1 und 1000 Atmosphären handelt eine Arbeit von R. Federico.[2] Nach eingehender Durchsprache der Litteratur über den Gegenstand beschreibt Verf. eingehend die zu seinen Messungen benutzten Apparate und die Methode an der Hand zahlreicher Figuren. — Folgende Tabelle enthält zusammengefasst die an 8 prozentiger Schwefelsäure erlangten Resultate. Sie enthält die Endwerthe der Polarisation *(p)*, die durch Messungen des Wachsens derselben mit der seit Stromschluss verflossenen Zeit bei verschiedenen Drucken *(b)* erhalten wurden. In allen Fällen wuchs die Polarisation sehr schnell nach Schluss des Stromes, um asymptotisch einem Maximalwerth zuzustreben.

Druck *(b)*	Pol. *(p)*		Druck *(b)*	Pol. *(p)*	
1	1,911	11	505	1,990	7
54,5	1,922	10	551	1,997	4
99	1,932	12	603	2,001	3
150	1,944	12	649	2,004	3
198	1,956	5	694	2,007	3
250	1,961	7	742	2,010	4
301	1,968		809	2,014	3
345	1,976	6	865	2,017	4
399	1,982	4	919	2,021	3
450	1,986	4	987	2,024	
505	1,990				

1) Zeitschr. für Elektroch. 4. 527—534.

2) Il nuov. Cim. (4) 8. 145—191.

Die Polarisation wächst mit dem Druck, doch nicht proportional. $\frac{dp}{db}$ nimmt mit wachsendem Druck ab, wie an den in den Lücken stehenden Zahlen, die die Polarisationsvermehrung bei der Druckerhöhung um ca. 50 Atm. wiedergeben, zu ersehen ist.

Eine interessante und wichtige Arbeit über galvanische Polarisation veröffentlichte H. Jahn,[1] die sich eng an die im Jahrb. **2.** 25 referirte Arbeit anschliesst. Es stellte sich bei genaueren Messungen heraus, dass man für den Energieverlust, den die stromliefernde Batterie bei der Zersetzung eines Elektrolyten erleidet, jeden beliebigen Werth erhalten kann innerhalb weiter Grenzen, je nach der Platinirung; insbesondere erniedrigt die Anwendung der von Kurlbaum vorgeschlagenen, mit Bleiacetat versetzten Platinirungsflüssigkeit die Polarisation sehr erheblich. Es wurden deshalb die Messungen an den Schwermetallen mit gut und in gleicher Weise platinirten Elektroden wiederholt. Für die Messungen wurden Warren de la Rue'sche Elemente benutzt (Jahrb. **4.** 71). Der Strom J passirt den äusseren Stromkreis und in ihm die mit unpolarisirbaren Elektroden versehene Zersetzungszelle; Δ sei die Spannung an den Enden des Stromkreises, r sein gesammter Widerstand und t die Zeit in Sekunden, so beträgt die Joule'sche Wärme

$$0{,}2362\ Jt\Delta = 0{,}2362\ J^2rt \text{ cal},$$

(0,2362 das Wärmeäquivalent eines Voltampère). Ist die von der Batterie an das Kalorimeter, in welchem sie steht, während der Zeit t abgegebene Wärme $= w$, so ist die gesammte von der Batterie gelieferte Wärme in cal

$$W = 0{,}2362\ J^2rt + w.$$

Nimmt man als willkürliche Stromeinheit 0,01 Amp., so ist die der Stromeinheit entsprechende Gesammtwärme der Batterie

$$Q = 0{,}01 \frac{0{,}2362\ J^2rt + w}{J}.$$

Bei polarisirbaren Elektroden

$$Q_1 = 0{,}01 \frac{0{,}2362\ J_1{}^2rt + w_1}{J_1},$$

$Q - Q_1$ cal giebt das Wärmeäquivalent der von der Batterie bei der Zersetzung geleisteten Arbeit. — Folgende Tabelle giebt die Resultate für einige Schwermetalle. p_0 und p_{40} bedeuten die Polarisation in Volt bei 0° resp. 40°, $\frac{dp}{dt}$ den Temperaturkoeffizienten der Polarisation, W den Wärmeverlust in cal. während der Zersetzung eines

1) Zeitschr. phys. Chem. **26.** 385—429.

Mol des Salzes bei 20°, W_K und W_A die an der Kathode resp. der Anode lokalisirte Wärmemenge in cal. Von den bei der Zersetzung eines mg-Moleküls Kupfersulfat verbrauchten 67,77 cal (entsprechend 1,49 Volt) entfallen nur 56 cal. auf den chemischen Energiegewinn; die übrigen + 11,17 cal. müssen also an den Elektroden lokalisirt sein. Die an der Kathode lokalisirte Wärmetönung ist gleich der am Kontakt Cu-$CuSO_4$ auftretenden Peltierwärme, die sich nach früheren Messungen zu —10,07 cal berechnet; es bleibt also für die Wärmetönung an der Anode + 11,77 — (— 10,07) = + 21,84 cal; analoge Bedeutung haben die für die anderen Salze angegebenen Zahlen für W_K und W_A

Salze	p_0	p_{40}	$\frac{dp}{dt}$	W	W_K	W_A
$CuSO_4$ . . .	1,57	1,42	— 0,0038	67,77	— 10,07	+ 21,84
$ZnSO_4$ . . .	2,62	2,48	— 0,0035	115,98	— 10,17	+ 20,06
$CdSO_4$ . . .	2,33	2,18	— 0,0038	102,34	— 8,77	+ 21,13
$Cu(NO_3)_2$ . .	1,56	1,42	— 0,0035	67,77	— 10,07	+ 25,43
$Pb(NO_3)_2$ . .	2,03	1,89	— 0,0035	89,15	— 2,43	+ 23,51
$Ag_2(NO_3)_2$ . .	1,10	0,99	— 0,0028	47,30	+ 2,35	+ 28,17

Der Temperaturkoeffizient ist für die Salze (abgesehen vom Silber) ca. 0,0035, ebenso sind wahrscheinlich auch die W_A-Werthe gleich.

H. Jahn und O. Schönrock haben 1895 (Jahrb. **2**. 23) gezeigt, dass sich die Planck'schen Formeln für die thermodynamische Berechnung der Polarisationserscheinungen verwerthen lassen. Den von J. und Sch. gegebenen Formeln lag der Gedanke zu Grunde, dass die Polarisation an jeder der Elektroden durch die Aenderung der freien Energie bestimmt ist, die der an der betreffenden Elektrode ablaufende chemische Prozess bedingt. Die Formeln werden hier vereinfacht und einige neue aufgestellt, die experimentell geprüft werden.

Die kathodische Polarisation in einer Salzlösung eines Schwermetalles ist gegeben durch die Aenderung der freien Energie, die durch Uebergang der der Elektricitätsmenge 1 entsprechenden Metallmenge aus dem Ionenzustand in den neutralen Zustand bedingt ist.

Es sei δU_k die dabei eintretende Aenderung der Gesammtenergie,
C_k die Konzentration der Metallionen in der die Kathode berührenden Lösung;
σ_k die Entropie eines Metallions,
s_m die Entropie eines Metallatoms,
R Gaskonstante,
T absolute Temperatur,

δ_n die der Elektricitätsmenge 1 entsprechende Anzahl von Metallionen.

Es ist dann die kathodische Polarisation nach der Planck'schen Formel

$$\pi_k = \delta U_k - Ts_m \delta_n + T(\sigma_k - R \log C_k)\delta_n.$$

Die Summe $\delta U_k - T(s_m - \sigma_k)\delta_n$ ist unabhängig von der Konzentration und abhängig von Temperatur, Druck, chemischer Beschaffenheit der Agentien und des Lösungsmittels. Nennt man sie A, so ist

$$\pi_k = A - RT\delta_n \log C_k,$$

und wenn C_0 die der Polarisation 0 entsprechende Konzentration ist

$$0 = A - RT\delta_n \log C_0.$$

Ist ε die elektrostatische Ladung und n die Werthigkeit des Kations, so dass $\delta_n = \frac{1}{\varepsilon n}$, so folgt die Nernst'sche Gleichung

$$\pi_k = \frac{RT}{n\varepsilon} \log \frac{C_0}{C_k} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Auf ganz ähnlichem Wege ist für die anodische Polarisation die Gleichung

$$\pi_a = B + RT \log C_H \cdot c_{O_2}^{\frac{1}{4}} \delta_n \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

abgeleitet, nachdem durch thermodynamische Betrachtung unter Berücksichtigung des Theilungsgleichgewichts des neutralen Sauerstoffs zwischen Platinelektrode und Lösung festgestellt ist, dass der Uebertritt des elektrisch neutralen Sauerstoffs aus der Elektrode in die Lösung und umgekehrt mit keiner Energieänderung verbunden ist, also auch keinen Einfluss auf die Polarisation haben kann. — Nach Formel (2) steigt die Polarisation mit der Konzentration des Sauerstoffs (c_{O_2}) in der Elektrode und der Konzentration des Wasserstoffs in der Lösung (C_H), ist aber unabhängig von der Konzentration des Sauerstoffs in der Lösung. Wegen des Vertheilungsgleichgewichts kann die letztere nicht einen bestimmten, durch die Sättigung der Elektrode mit Sauerstoff definirten Grad übersteigen. Salze starker, gleich dissociirter Säuren haben infolgedessen dieselbe anodische Polarisation, wie sich auch aus Versuchen berechnen lässt (ca. 2,07 Volt).

Für die Polarisation in verdünnten Lösungen von Sauerstoffsäuren gelangt man zu den Formeln

$$\pi_k = A + \frac{RT}{\varepsilon} \log \frac{c_{H_2}^{\frac{1}{2}}}{C_H}$$

$$\pi_a = B + \frac{RT}{\varepsilon} \log c_{O_2}^{\frac{1}{4}} C'_H$$

worin c_{H_2} und c_{O_2} wieder die Konzentrationen von H_2 und O_2 in

den Elektroden sind, C_H und C'_H die Konzentrationen der Wasserstoffionen in der Nähe der Kathode resp. Anode. Bei schwachen Strömen kann man ohne Weiteres $C_H = C'_H$ setzen, bei starken Strömen mit grosser Annäherung, wie eine Ueberschlagsrechnung zeigt. Es bleibt also nichts Anderes übrig, als die Abhängigkeit der Polarisation vom Strom durch die Konzentration der Gase in den Elektroden zu erklären, und zwar in erster Linie des Wasserstoffs, da der Einfluss der Konzentration des Sauerstoffs nicht gross zu sein scheint, wie die Unabhängigkeit der Polarisation der Schwermetallsalzlösungen von der Stromstärke vermuthen lässt.

Unter der Voraussetzung, dass die Konzentration des Wasserstoffs in der Kathode der Potentialdifferenz proportional sei, nach Analogie des Henry-Dalton'schen Gesetzes, indem die Potentialdifferenz die Rolle des Druckes übernimmt, wird eine Formel für den Widerstand der Zellen aufgestellt, die durch Vergleich mit den beobachteten Widerständen verifizirt wird. Für die Polarisation wurden die Gleichungen gefunden

$$p_0 = (2{,}4033 + 0{,}18452 \log J) \text{ Volt}$$
$$p_{40} = (2{,}1320 + 0{,}12605 \log J) \text{ Volt}$$

woraus sich der Wärmeverlust der Batterie für die Stromeinheit 0,01 Amp. zu 17,11 (= 2,017 Volt) bei der Elektrolyse normaler Schwefelsäure bei 0°, und 15,89 (= 1,8688 Volt) bei 40° berechnet, während 17,35 resp. 15,88 kalorimetrisch gefunden wurden.

Für grössere Stromstärken wurden die Messungen zwischen Platinkathode und Kupferanode auf einem Umwege gemacht und durch sie die Formeln verifiziert; hierdurch sind zugleich die bei diesen Messungen gemachten Voraussetzungen, dass die Gesammtpolarisation gleich der Summe der kathodischen und der anodischen Polarisation ist, und dass die anodische Polarisation in verdünnter Schwefelsäure gleich der in verdünnter Kupfersulfatlösung ist, als berechtigt erwiesen. Die Polarisation ist unabhängig von dem Dissociationszustand der Säuren bei schwachen Strömen, so lange die Konvektion der Wasserstoffionen vernachlässigt werden kann; dieser Schluss ist durch Versuche mit der schwach dissociirten Phosphorsäure bestätigt; der Wärmeverlust der Batterie bei der Elektrolyse von normaler Phosphorsäure ist gleich dem von normaler Schwefelsäure. — Da ferner die Polarisation von der Konzentration des Wasserstoffs in den Elektroden abhängt, muss sie grösser sein bei Elektroden, die mehr Wasserstoff lösen als Platin, z. B. bei Quecksilber; Verf. fand für Pt-Kathode 2,0170 Volt, für Hg 2,7920 Volt, Zahlen, die durch kalorimetrische Messung bestätigt wurden.

Für verdünnte Alkalisalzlösungen lautet die Formel für die Polarisation

$$\pi = \pi_a + \pi_k = C + \frac{RT}{\varepsilon} \log c_{H_2}^{\frac{1}{2}}, c^{\frac{1}{4}} C_{OH} C'_H.$$

Für die Salze gleich starker Basen und gleich starker Säuren muss also die Polarisation gleich gross ausfallen, für Natriumsulfat und Lithiumsulfat müsste demnach die Polarisation gleich sein, für Ammoniumsulfat kleiner

$\frac{1}{2}$ norm. Na_2SO_4	p_0	$= 3{,}3108 + 0{,}41683 \log^{10} J$
	p_{40}	$= 2{,}9827 + 0{,}29572 \log^{10} J$
$\frac{1}{2}$ norm. Li_2SO_4	p_0	$= 3{,}3298 + 0{,}87697 \log^{10} J$
	p_{40}	$= 3{,}0242 + 0{,}2922 \log^{10} J$
$\frac{1}{2}$ norm. $(NH_4)_2SO_4$	p_0	$= 2{,}9093 + 0{,}30021 \log^{10} J$
	p_{40}	$= 2{,}6901 + 0{,}24155 \log^{10} J.$

Kalorimetrische Messungen gelangen hier nicht, da eine stärkere Batterie nöthig war, die aber nicht im Kalorimeter untergebracht werden konnte.

Bei Untersuchungen der kathodischen Polarisation bei gleichzeitiger elektrolytischer Ausscheidung zweier, resp. mehrerer Metalle aus einer gemeinsamen Lösung, die zu dem Zweck unternommen waren, ein zweckmässiges, wissenschaftlich begründetes Verfahren zur technischen Gewinnung von Legirungen auf elektrolytischem Wege zu ermitteln, fand M. Herschkowitsch[1] (Beitrag zur Kenntniss der Metalllegirungen), dass die Potentialwerthe ausserordentlich schwankten, und wurde dadurch zu einem eingehenden Studium der Metalllegirungen überhaupt veranlasst. Nach einer kritischen Zusammenstellung der bisherigen Untersuchungen über Metalllegirungen giebt Verf. eine theoretische Uebersicht über die Gesichtspunkte, von denen aus die Potentiale der Legirungen gegen Salzlösungen des unedleren Metalles zu betrachten sind und die demgemäss auch für die Polarisation maassgebend sind. Beim Erstarren eines einheitlichen Gemisches zweier Metalle sind nach Ostwald folgende Fälle zu unterscheiden. a) Die Metalle bilden ein mechanisches Gemenge, das unabhänig von der Zusammensetzung immer das Potential des unedleren Metalles zeigt. b) Die sich gegenseitig im festen Zustande (beschränkt) lösenden Metalle bilden beim Erstarren zwei Phasen, und da das Auflösen ein von selbst verlaufender Vorgang, d. h. mit Abnahme der freien Energie verknüpft ist, ist das Potential, welches

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**. 123—166.

konstant und von der ursprünglichen Zusammensetzung unabhängig ist, kleiner als das des unedleren Metalles. Verschwindet eine der Phasen, so liegt das Potential zwischen jenem konstanten Werth und dem des edleren Metalles, wenn das edlere Metall im Ueberschuss ist. c) Lösen sich die Metalle unbegrenzt, so variirt das Potential kontinuirlich mit der Zusammensetzung, und es können keine Unstetigkeiten, Maxima oder Minima auftreten. d) Bilden die Metalle chemische Verbindungen, so wird, wenn das unedlere Metall im Ueberschuss ist, der Verlauf des Potentials dem einen oder dem anderen der obigen Fälle ähnlich; ist das unedlere Metall nicht mehr im Ueberschuss, so wird ein plötzlicher Abfall stattfinden. — Diese Sätze sucht Verf. experimentell zu realisiren. Die Legirungen wurden unter Wasserstoffatmosphäre geschmolzen und in Stabform gegossen, und nach der Poggendorf'schen Methode mit einem Elektrometer die Potentiale gemessen. Die Empfindlichkeit der Anordnung betrug 0,1 Millivolt. Es zeigte sich zunächst, dass alle Legierungen gleich nach dem Erstarren ein höheres Potential hatten als nach längerer Lagerung, was Verf. auf den Umstand zurückführt, dass sie von dem labilen Zustande in flüssigem Zustande durch einen metastabilen zum stabilen nach und nach übergehen; dasselbe Verhalten zeigte auch reines Cadmium.

Verf. giebt Tabellen und Kurven; in den Tabellen finden sich mehrere, jedoch theilweise sehr wenig übereinstimmende Werthe für jede der prozentual verschieden zusammengesetzten Legirungen, doch lässt sich der Verlauf der Kurven aus den Mittelwerthen ziemlich gut ersehen. Die Kurven sind in Fig. 19 wiedergegeben; der Prozentgehalt bezieht sich auf Molekularprozente des rechts an den Kurven stehenden Metalls. Den Kurven ist der Maassstab, in dem der jeweilige Potentialabfall zwischen dem links stehenden reinen Metall und der Legirung eingetragen ist, beigeschrieben. So ist z. B. bei der Kurve Zn/Sn 1 mm = 20 Millivolt, das Potential also $30 \times 20 = 0{,}6$ Volt. Zu den Kurven ist Folgendes zu bemerken:

1. Gemessen in der Kette Cd-Sn | $CdSO_4$ norm. | Cd. Die Legirung hat bis zu 2,7 Molprozente Cadmium das Potential des Cadmium, entsprechend Fall b, S. 170. Löslichkeit des Cadmiums im Zinn über ein Molprozent, des Zinns im Cadmium gering. 2. Cd-Pb | $CdSO_4$ norm. | Cd. Analog dem vorigen; Löslichkeit des Cadmiums im Blei etwa 4 Molprozente. 3. Potential konstant. Gegenseitige Löslichkeit sehr gering. 4. Zn-Sn | $ZnSO_4$ norm | Zn wie 1. 5. Zn-Cu | $ZnSO_4$ norm. | Zn. Starker Abfall bei der der Formel Zn_2Cu entsprechenden Zusammensetzung. Die folgenden

Werthe schwanken sehr, weil hier der geeignete Elektrolyt zur Messung fehlt, welcher die der Zusammensetzung der Elektrode entsprechenden Ionen enthalten müsste. Es liegt eine chemische Verbindung vor.

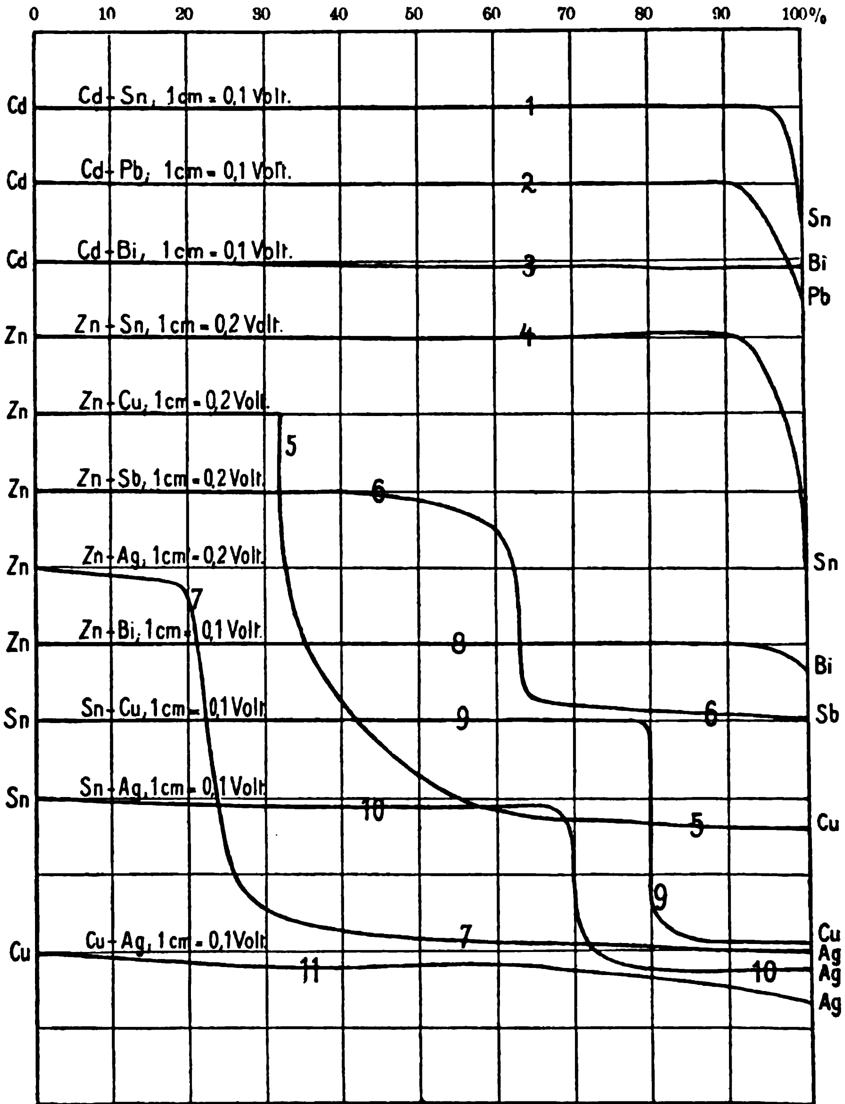


Fig. 19.

6. Zn-Sb | $ZnSO_4$ norm. | Zn. Der Potentialabfall zeigt eine Verbindung nach der Formel $ZnSb_2$ an. 7. Zn-Ag | $ZnSO_4$ | Zn. Verbindung gemäss der Formel Zn_4Ag. 8. Zn-Bi | $ZnSO_4$ norm. | Zn: wie 1. 9. Sn-Cu | $SnCl_2$ gesättigt | Sn. Die Verbindung Cu_3Sn

scheint grössere Mengen Sn zu lösen. 10. Sn-Ag | $SnCl_2$ gesättigt | Sn. Verbindung Ag_4Sn. Eine Verbindung von Ag_3Sn, die ebenfalls ein Härtemaximum besitzt, scheint zweifelhaft. 11. Cu-Ag | $CuSO_4$ norm. | Cu. Das Potential scheint schon von einem ziemlich hohen Gehalt an Cu stetig abzunehmen. — Cu-Sb, Bi-Sb, Au-Ag wurden gemessen, ohne Resultate zu liefern, da die Potentiale der Komponenten einander zu nahe liegen. Al-Sn zersetzte Wasser. Ein auch im festen Zustande in allen Verhältnissen mischbares Gemenge zweier Metalle, das Fall c, S. 171 entsprechen würde, wurde nicht aufgefunden.

Im zweiten Theil wurden die Wärmetönungen der Legirungen aus der Differenz der gemessenen Auflösungswärmen der reinen Metalle und der Legirungen in Brom-Bromkalilösung berechnet. Aus den Kurven lässt sich die Veränderlichkeit der Legirungswärmen mit der Zusammensetzung erkennen. Es war anzunehmen, dass die Legirungswärmen in der Nähe der chemischen Verbindungen ein Maximum (oder Minimum) aufweisen; das ist aber nur bei Cu-Sn für die Verbindung Cu_3Sn der Fall, wo ein Minimum vorhanden ist, bei anderen Metallpaaren scheint gegenseitige Löslichkeit der Verbindungen mit den reinen Metallen die Einfachheit der Erscheinung zu trüben.

Ueber die Polarisationskapacität umkehrbarer Elektroden wurde eine vorläufige Mittheilung von Elsa Neumann[1] veröffentlicht, die die experimentelle Prüfung der von Warburg gegebenen theoretischen Berechnung der Polarisationskapacität unpolarisirbarer Elektroden betreffend ihre Abhängigkeit von den Konzentrationen an den beiden Elektroden und von der Wechselzahl des Stromes enthält. Die Konstanz gewisser Ausdrücke, die aus der Warburg'schen Theorie folgt, wurde an Quecksilber- und Silberelektroden nachgewiesen; ferner beobachtete Verfasserin für ein festes Metall eine Abnahme der Kapacität mit steigender Stromdichte. Die Besprechung mag bis zum Erscheinen der ausführlichen Arbeit verschoben werden.

Die Arbeit: Studien über Polarisationskapacität von A. M. Scott[2] enthält zunächst eine ausführliche Mittheilung über die Polarisation dünner Metallmembranen (Jahrb. 4. 78). Sodann behandelt sie den Einfluss einer Gleichstrompolarisation und des Druckes

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 5. 85—88.
2) Diss. Göttingen 1898.

auf die Kapacität verschiedener polarisirbarer Elektroden in normaler Schwefelsäure. Die Polarisation ist durch die Gleichung

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p}$$

gegeben, worin P die Lösungstension des durch die Elektrolyse entwickelten Gases in der Elektrode, p der osmotische Druck der Wasserstoff- bez. Sauerstoffionen und n die Werthigkeit bedeuten. Wirkung oder Veränderungen des osmotischen Druckes auf die Polarisation ist bereits mehrfach nachgewiesen, Einfluss der Lösungstension, d. h. der Konzentration der Gase in den Elektroden, von Orlich nach

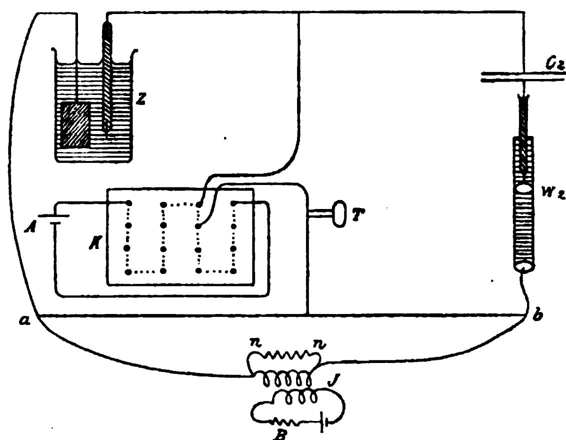


Fig. 20.

der schon von Helmholtz vorgeschlagenen Methode, nach der die untersuchten Elektroden mit einer äusserlichen elektromotorischen Kraft polarisirt werden und dadurch der Betrag der okkludirten Gase verändert wird. Die vom Verf. benutzte, von Nernst angegebene Methode wird durch Fig. 20 veranschaulicht. Die äussere elektromotorische Kraft (A) wird vor dem Telephon T eingeschaltet, und kommt durch Telephon und Brückenwalze $a\,b$ nach der Zelle Z hin, ohne irgend einen störenden Einfluss auf den Wechselstrom auszuüben. Indem man den Strom von dem Akkumulator A durch einen Widerstandskasten K leitet und an zwei Stellen abzweigt, kann man durch Stöpseln jede beliebige Potentialdifferenz an den Elektroden der Zelle hervorrufen. c_2 ist ein Glimmerkondensator, dessen Kapacität man durch Stöpseln von 0,1 bis 1,1 Mikrofarad variiren kann; der Widerstand w_2 besteht aus einer mit unpolarisirbaren Elektroden versehenen Flüssigkeitszelle, $a\,b$ ist die Brückenwalze. Der Wechselstrom wird durch ein gewöhnliches kleines Induktorium J mit Hammer-

unterbrecher erzeugt, die Stärke durch einen Ballastwiderstand *B* im primären Stromkreis und auch durch einen Nebenschluss *n n* im sekundären Kreise regulirt. Damit Variationen in der Empfindlichkeit des Telephons während der Messung nicht eintreten können, sind dauernd 10 Ohm aus dem Widerstandskasten vor das Telephon geschaltet. Die Zelle *Z* besteht aus einem Becherglas von 150 ccm Inhalt mit zwei Elektroden, von denen die eine im Verhältniss zu der anderen immer sehr gross ist, so dass die Polarisation nur auf der kleinen sitzt, deren Kapacität so allein messbar wird.

Platin. — Der absolute Betrag der kathodischen Kapacität pro qcm Platin ist für frisch platinirtes Platin ca. 5000 Mikrofarad, nach einigen Monaten ca. 2500. Mit Erhöhung der äusseren Spannung steigt die Kapacität bis zu einem Maximum; beginnt Gasentwicklung (oberhalb 1,08 Volt), so sinkt sie wieder ein wenig. Eine auch nach Oeffnung des polarisirenden Stromes bleibende Kapacitätserhöhung tritt erst von 0,49 Volt an ein. Das Steigen der Kapacität ist die Folge der Erhöhung der Wasserstoffkonzentration in der Kathode beim Wachsen der polarisirenden E.M.K., das Maximum deutet wahrscheinlich auf eine Uebersättigung, die durch Gasentwicklung ausgelöst wird. Berechnet man aus den Zahlen die Drucke, so findet man, dass bei 0,492 der Druck des Wasserstoffs anfängt, erheblich höher als der des Sauerstoffs zu werden. Die anodische Kapacität (50 Mikrof. pro qcm bei frisch ausgeglühtem Platin) erreicht gegen die unpolarisirbare Sauerstoffelektrode ein Maximum bei ca. 0,4 Volt (68 Mikrof.), was einer Uebersättigung des Platins an Sauerstoff zuzuschreiben ist. — Gold und Aluminium verhalten sich ähnlich unter kathodischer Polarisation, und zeigen eine Zunahme der Kapacität mit der Spannung, entsprechend einer stärkeren Beladung mit Wasserstoff; unter anodischer Polarisation bildet sich eine isolirende Schicht auf dem Aluminium, während Gold bei höherer Spannung etwas in Lösung geht. — Die Polarisationskapacität bei Silber und Blei wird durch die Metallionen in dem Elektrolyt bedingt, die Wasserstoffionen, die unter kathodischer Polarisation abgeschieden werden, haben zu wenig Einfluss, um in Betracht zu kommen.

Von besonderem Interesse sind die Versuche mit Quecksilber, weil sie die Theorien von Helmholtz und Warburg (S. 127) berühren. Polarisirt man eine Quecksilberfläche kathodisch, die mit einer an Hg-Ionen gesättigten Lösung im Kontakt ist, und sich ihr gegenüber wegen des Uebergewichtes des osmotischen Druckes über die Lösungstension positiv ladet, während die Lösung negativ ge-

laden ist, so wirkt die äussere elektromotorische Kraft der an der Kontaktfläche befindlichen elektrostatischen Kraft entgegen, Quecksilberionen gehen aus der Lösung. Gleichzeitig vermindert sich die elektrostatische Kraft und Gleichgewicht tritt dann wieder ein, wenn letztere den anfänglichen Werth vermindert um den Werth der äusseren Kraft erreicht; hierbei vergrössert sich die Dicke der Doppelschicht (gemäss der Warburg'schen Theorie). Dieselbe sollte einen maximalen Wert haben, wenn die äussere polarisirende Kraft gleich der Potentialdifferenz zwischen Quecksilber und Elektrolyt ist; wird die polarisirende Kraft aber grösser als letztere, dann ladet sich die Doppelschicht in entgegengesetztem Sinne, und die Dicke nimmt ab. In folgender Tabelle sind die polarisirenden Spannungen, bei denen Verf. ein Minimum der Kapacität fand, mit den Spannungen verglichen, die nach Rothmund (Jahrb. **1**. 36) und G. Meyer (ib. **2**. 29) ein Maximum der Oberflächenspannung erzeugen.

	Scott	Rothmund	Meyer
3 n-HCl	0,56 V.		
n-HCl	0,56—0,57	0,560 V.	0,560 V.
n-H_2SO_4	0,92—0,93	0,926	0,924
n-KCl	0,59—0,60	0,560	0,560
n-KJ	0,64—0,65	0,437	0,438
n-KCNS	0,71—0,72	0,534	0,532
n-Na_2S	0,03—0,04	— 0,001	— 0,03

Die Uebereinstimmung zeigt, dass Minimum der Kapacität und Maximum der Oberflächenspannung in den meisten Fällen zusammenfallen. Zur Kontrolle dieses auffallenden Resultates wurden die elektromotorischen Kräfte verschiedener Ketten gemessen. In folgender Tabelle sind e_1 und e_2 die Potentiale des Hg beim Minimum der Kapacität, E ist die gemessene elektromotorische Kraft, E' die von Rothmund und Meyer (Mittel) angegebenen Werthe derselben.

	e_1	e_2	$e_1 - e_2$	E	E'	$E-(e_1-e_2)$
Hg | H_2SO_4 | HCl | Hg	0,92	0,56	0,36	0,399	0,390	0,039
Hg | H_2SO_4 | KCl | Hg	0,92	0,59	0,33	0,365	[0,390]	0,035
Hg | KCl | HCl | Hg	0,59	0,56	0,03	0,034	[0,00]	0,004
Hg | KCl | CNSK | Hg	0,59	0,71	— 0,12	0,161	0,160	0,281
Hg | KCl | KJ | Hg	0,59	0,64	— 0,05	0,349	0,369	0,399
Hg | KCl | Na_2S | Hg	0,59	0,03	0,56	0,999	0,995	0,439

In den Lösungen, die komplexe Quecksilberionen enthalten (CNSK, KJ und Na_2S), ist E nicht gleich $e_1 - e_2$, wie ja auch in

diesem Falle die Methode, die Potentialdifferenz Quecksilber—Elektrolyt aus dem Maximum der Oberflächenspannung zu berechnen, bekanntlich versagt. — Ein Einfluss des Druckes auf die Polarisationskapacität ist in keinem Falle bemerkbar.

Den Verlauf der Polarisation fester und geschmolzener Salze, wenn ihre Temperatur bis zum Dissociationspunkt gesteigert wird, untersuchte O. Singer.[1] Die Polarisation sinkt auf Null, woraus zu schliessen ist, dass auch die Bildungswärme mit der Temperatur abnimmt und beim Dissociationspunkt Null wird. Manche Salze gehen aber bei einer bestimmten Temperatur in eine stabilere Verbindung über, deren Dissociationspunkt dann nicht mehr erreichbar war; der Uebergang zeigte sich durch eine plötzliche Aenderung der Polarisation, z. B. derjenige von Nitraten in Nitrite. Untersucht wurden $NaNO_3$, $NaNO_2$, KNO_3, KNO_2, $AgNO_3$, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$ und $(NH_4)_2HPO_4$.

Ueber elektrische Entladungen und über einige Phänomene der Elektrolyse betitelt sich eine Notiz von V. Volterra.[2] Verf. sucht eine Analogie zwischen Elektrolyse und Entladungen darin, dass der von Sella und Majorona bei Entladungen beobachtete Einfluss von Störungen an Anode und Kathode, der in Beziehung zu der Entfernung der Elektroden steht, sich auch bei Elektrolyten wiederfindet. Durch Störungen (Rühren) wird der Stromdurchgang durch ein Voltameter erleichtert, durch Rühren an der Kathode immer, an der Anode nur bei kleiner Entfernung der Elektroden, während hier bei einer „neutralen Entfernung“ der Einfluss verschwindet, bei grösseren Entfernungen sogar der Stromdurchgang erschwert wird. Die Erscheinungen erklären sich z. Th. leicht durch einen Einfluss des Rührens auf die Polarisation.

Vorgänge an den Elektroden. Elektrolyse.

Ueber Lichtemission an einigen Elektroden in Elektrolyten berichtet F. Braun.[3] Schickt man durch verdünnte Schwefelsäure mit einer Platin- und Aluminiumelektrode einen Wechselstrom (50 pro Sekunde), so strahlt letztere Elektrode ein mattgelbes, bei grösserer Stromdichte bläulich werdendes Licht aus. Beobachtungen mittels eines rotirenden Spiegels zeigten, dass das Aufleuchten bei

1) Wien. Anz. 1898. S. 28; Beiblätter **22**. 338.

2) Rend. della R. Acc. dei Lincei Vol. 6, I sem, serie 5, fasc. 12. Nach einem Referat von Federico. Il nuovo Cim. (4) **7**. 53—57.

3) Wied. Ann. **65**. 361—364.

dem Stromimpuls stattfindet, bei welchem der Elektrode Wasserstoff zugeführt wird. Gleichstrom von ca. 20 Volt bewirkt beim Stromschluss ebenfalls ein Aufleuchten der Aluminiumkathode, das allmählich verschwindet. Dieses Leuchten hängt augenscheinlich mit der Eigenschaft der Ventilbildung für die eine Phase des Wechselstroms zusammen (vergl. Graetz, Jahrb. **4**. 211), da es nur in den Elektrolyten auftritt, die zur Ventilbildung geeignet sind, z. B. nicht in Kochsalzlösung. Magnesium zeigt dasselbe Verhalten, aber schwächer, Zink leuchtet als Anode in Schwefelnatriumlösung. Systematische Untersuchungen, die zur Erklärung des Phänomens dienen sollen, sind im Gange.

Die Zerstäubung von Metallen durch Elektricität und verwandte Phänomene sind schon von verschiedenen Forschern beobachtet worden, ohne dass man genügende Erklärungen für sie finden konnte. G. Bredig und F. Haber haben einige spezielle Untersuchungen über die Zerstäubung von Metallkathoden bei der Elektrolyse mit Gleichstrom[1] angestellt und wenigstens für einen Theil der Erscheinungen eine Erklärung zu geben gesucht. Ihre Beobachtungen sind kurz folgende: Wenn man in verdünnte Säuren eine Platinanode einsenkt und mit einer Kathode aus Bleidraht mit frischer Schnittfläche die Flüssigkeit berührt, so stäubt bei genügender Stromdichte das Blei als schwarze Wolke von dem Drahte ab. Nach einigen Sekunden hört der Vorgang auf, um sich nach Erneuerung der Schnittfläche zu wiederholen. Die Zerstäubung ist stärker, je verdünnter die Säure und je höher die angewandte Spannung ist. Die Elektrode wird dabei korrodirt, d. h. weist Löcher auf, die lebhaft metallglänzend und blank sind. Die Kanten der Löcher sind abgerundet, was auf beginnende Schmelzung hindeutet. Dasselbe tritt ein, wenn der Elektrolyt eine Alkalilösung ist, nur dass hier die Zerstäubung stärker und unabhängig von der Konzentration ist, und kontinuirlich ohne Erneuerung der Schnittfläche vor sich geht. Hinzufügung von Chromsalzen hebt die Zerstäubung ganz auf. Das zerstäubte Metall ist chemisch sehr leicht angreifbar; bei Verwendung von Kaliumkarbonat als Elektrolyt und gleichzeitigem Durchleiten von sauerstoff- und kohlensäurehaltigen Gasen entsteht direkt Bleiweiss. Die Zerstäubung in Alkalilösungen findet bei den leichtschmelzbaren Metallen Quecksilber, Zinn, Roses Legirung, Wismuth, Thallium, Arsen, Antimon statt, unterbleibt bei Zink und Cadmium sowie den schwerschmelzbaren Metallen (Kupfer, Silber, Aluminium,

1) Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. **31**. 2741—2752.

Platin, Palladium). In verdünnten Säuren zerstäubt ausser Blei Rose's Metall und Wismuth. Da Thallium in Kalilauge in Wasser lösliches Thalliumkalium bildet, welches sich durch rothe Schlierenbildung verräth, nehmen Verf. an, dass auch bei den anderen Metallen sich Alkalilegirungen als Zwischenprodukt bilden, deren Zersetzung in Wasser unter Bildung von Wasserstoff die Zerstäubung hervorruft, doch bleibt das geschmolzene Aussehen, welches in Verbindung mit dem Nichtzerstäuben der strengflüssigen Metalle auf einen Zusammenhang mit dem Schmelzen des Metalls oder seiner Alkalilegirung hinweist, ebenso wie das Verhalten von Zink und Cadmium unerklärt. In Säuren ist an eine Wasserstofflegirung zu denken, doch ist hier die Erklärung noch schwieriger. Die Auflockerungserscheinungen, die bei Platin, Palladium und Blei auftreten und in der Bildung von Platinschwarz und Bleischwamm bestehen, sind anderer Natur und sind von der Zerstäubung zu unterscheiden. (Siehe Referat Haber, Mittheilung 3, S. 197.) Beide bleiben gleich unerklärt.

In Folge dieser Zerstäubung und der dadurch hervorgerufenen leichteren Oxydirbarkeit der Metalle ist eine Auflösung von sonst unangreifbaren Elektroden denkbar und an Platin und Gold von Max Margules beobachtet worden.[1] Verf. hat beobachtet, dass die Edelmetalle in H_2SO_4, HNO_3 und HCl wie in NaOH und KOH unter Einwirkung der durch einen Neef'schen Hammer erzeugten Extraströme und durch den Sekundärstrom eines Induktoriums aufgelöst werden.

In einer Notiz: Ueber den vermeintlichen aktiven Zustand der durch Elektrolyse dargestellten Gase stellt F. Winteler[2] den wohl kaum jemals bezweifelten Satz auf, dass die Gase an und für sich nicht aktiver sind, als auf anderem Wege dargestellte, dass sie es erst durch Mitwirkung des Elektrodenmaterials, welches sie absorbirt, werden. Ferner konstatirt er, dass das Knallgasvoltameter in Folge von Konvektion und Diffusion der gelösten Gase fehlerhafte Resultate geben kann.

In einem Vortrag: Eine Methode zur Trennung von Kobalt und Nickel[3] (S. 222) sowie in einer Arbeit über Stenolyse[4] giebt A. Coehn eine Erklärung der von Braun beobachteten, aber unerklärt gebliebenen Erscheinung der Stenolyse, der Abscheidung von

1) Wied. Ann. **65**. 629—634.
2) Zeitschr. für Elektrochemie **4**. 342.
3) Zeitschr. für Elektrochemie **4**. 501—503.
4) Zeitschr. für physik. Chemie **25**. 651—656.

Reaktionsprodukten bei der Elektrolyse in engen Glaskapillaren. Ist die bei den S. 100 beschriebenen Versuchen unter dem Einfluss einer elektrischen Potentialdifferenz durch Glassprünge wandernde Flüssigkeit eine Salzlösung eines Metalles, enthält sie also Ionen, so werden diese letzteren von dem sich gegen die Lösung negativ ladenden Glas, nachdem der in der wandernden Lösung liegende positive Theil der Doppelschicht mit fortgeführt ist, angezogen und falls sie Wasser nicht zersetzen, neutralisirt werden, jedoch zunächst in unmerkbaren Mengen. Diese Spuren werden aber als Mittelleiter fungiren, mit anodischem und kathodischem Ende, werden an dem einen Ende wachsen, an dem anderen abnehmen, d. h. unmerkbar bleiben, so lange das negative Radikal des Salzes lösend auf das Metall wirkt, dagegen werden diese Niederschläge zu sichtbarer Abscheidung anwachsen, a) wenn das negative Radikal das abgeschiedene Metall nicht angreift; b) im Falle Bildung unlöslicher Verbindungen am anodischen Ende besonders von Superoxyden; c) bei Oxydulsalzen, deren negatives Ion auf die Lösung unter Bildung einer höheren Oxydationsstufe einwirkt. Beispiele sind:

a) Platinsalze, Goldchlorid ergeben Stenolyse;

b) Bleinitrat, Bleiacetat, neutrales Silbernitrat, Silberacetat und -sulfat, Chlorsilber in Ammoniak (nicht in Cyansilbercyankalium, auch nicht Mangan, da es Wasser zersetzt), Palladium, Thallium, Kobalt (nicht Nickel);

c) Kupferchlorür, Eisenoxydulsulfat (nicht die höher oxydirten Salze). — Aus dem Unterschied zwischen Kobalt und Nickel wurde hergeleitet, dass Kobalt als Superoxyd an der Anode ausfällt, nicht aber Nickel, dass man somit hierauf eine Trennungsmethode der beiden Metalle begründen kann, eine Schlussfolgerung, die sich als richtig erwies. (Vergl. w. u. S. 222.) — Dass Mangan gegen die Erwartung Braun's keine Stenolyse zeigt, obgleich es Superoxyd bildet, ist daraus zu erklären, dass das Metall selbst wasserzersetzend ist, und dass Bedingung für die Stenolyse eine Mittelleiter-Bildung in dem Glasspalt durch ein Metall ist, da ja negativ geladene Superoxydionen an der negativ geladenen Glaswand nicht haften können, sondern von ihr abgestossen werden.

Die Verschiedenheiten des mechanischen Aequivalentes der Wärme je nach der Messungsmethode veranlassten G. W. Patterson und K. E. Guthe[1] zur Nachmessung des Faraday'schen Silberäquivalentes (Eine neue Bestimmung des Aequivalentes des

1) Physical Review **39**. 257—282.

Silbers) mit einer Methode, die nicht wie die früheren, die genaue Kenntniss der Schwerkraftsbeschleunigung oder der Intensität des horizontalen Erdmagnetismus voraussetzt, sondern nur auf Messung von Masse und Länge zurückführt, und $^1/_{5000}$ Genauigkeit gewähren soll. Die Strommessung geschah durch den Vergleich eines Normalelementes mit der Spannung an einem bekannten Widerstand mit Hülfe eines Elektrodynamometers, das von Verf. gebaut und geaicht war. Sie fanden das Aequivalent zu 0,0011192 g pro Amperesekunde als Mittel verschiedener Versuche.

Einiges über Metallniederschläge von F. Winteler.[1] Bekanntlich ist die physikalische Beschaffenheit galvanischer Niederschläge sehr verschieden, je nach den Bedingungen, die bei der Elektrolyse inne gehalten werden; entweder scheiden sich die Metalle in glänzender glatter Form aus oder sie werden schwammig, oder sie neigen dazu, die Elektrode zu krümmen, und wenn dieses wegen der Dicke derselben nicht möglich ist, springen sie in Form dünner gekrümmter Blättchen von ihr ab, wie z. B. Eisen und Nickel. Verf. stellte die bisher gemachten Beobachtungen zusammen, die Streiflichter auf die Gründe dieser Abscheidungsverschiedenheiten werfen könnten, und kommt zu dem Resultat, dass die Okklusion der Gase, insbesondere des mitabgeschiedenen Wasserstoffs, sowohl die schwammige Abscheidung wie auch die Krümmung des Niederschlages verursacht. Galvanisch gefälltes Eisen enthält immer Wasserstoff, und zwar prozentisch mehr in den zuerst niedergeschlagenen Schichten, und erhält dadurch eine weit grössere Bröckligkeit und Härte, als dem Eisen an und für sich eigen ist. Der Wasserstoff, und mit ihm diese Eigenschaften verschwinden durch Uebergiessen mit Aether und durch Erhitzen, das Eisen wird dadurch sehr zäh und biegsam. Nickel absorbirt sehr viel Wasserstoff, ebenso Platin unter Bildung einer Platinwasserstofflegirung. Letztere lässt sich auf folgende Weise einfach nachweisen. Reines Zink löst sich bei Gegenwart von Platinschnitzeln, ohne dass sich das Platin scheinbar verändert; benutzt man aber Platinfolie, die einen Glasstab überzieht, so wird sie sofort schwarz, löst sich los und steigt an die Oberfläche der Säure, weil das spezifische Gewicht der so gebildeten Wasserstofflegirung sehr klein ist.

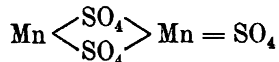
In einer Bemerkung hierzu: Ueber galvanisch gefälltes Eisen, berichtet F. Haber[2] über die Erfahrungen bei der Herstellung

1) Zeitschr. für Elektrochemie 4. 338—341.
2) Zeitschr. für Elektrochemie 4. 410—413.

von Eisenclichés, nach denen die ersten galvanisch niedergeschlagenen Schichten am brauchbarsten sind, weil am härtesten, und zwar wegen ihres Wasserstoffgehaltes. Bewegt man die Kathode, so ist die Neigung zum Abblättern sehr verringert, was darauf zurückzuführen ist, dass durch die Bewegung eine Verarmung der der Elektrode zunächst liegenden Flüssigkeit an Eisenionen, und eine daraus zu folgernde erhöhte Wasserstoffabscheidung vermieden wird.

Bekanntlich entsteht bei der Elektrolyse von Salmiaklösung mit einer Quecksilberkathode sowie auch beim Eintragen von Natriumamalgam in eine konzentrirte Salmiaklösung eine graue breiige Masse, die sich beim Stehenlassen unter Entwicklung von Wasserstoff und Ammoniak zusammenzieht und deshalb unzweifelhaft als eine Ammonium-Quecksilberlegirung anzusprechen ist. Doch ist von verschiedenen Seiten die Amalgamnatur des Körpers geleugnet und dasselbe für ein schaumartiges Gemenge von Wasserstoff, Ammoniak und Quecksilber erklärt worden. Pocklington[1] maass durch eine geeignete Vorrichtung die elektromotorische Kraft dieses Amalgams gleich nach der Bildung in verschiedenen Lösungen gegen Kupfer nach der Poggendorff'schen Kompensationsmethode. In Salmiaklösung betrug die elektromotorische Kraft, nachdem das Quecksilber längere Zeit Kathode in der Salmiaklösung gewesen war, 1,89 Volt, doch zersetzte sich das gebildete Amalgam sehr schnell unter Bidung von Ammoniak und Wasserstoff; beim Entweichen der Gase bildet sich der Schaum. Die genauere Untersuchung ist wegen der Zersetzlichkeit unmöglich.

Ueber die Bildung von Alaunen durch Elektrolyse haben J. L. Howe und E. A. O'Neal[2] einige Versuche veröffentlicht. Manganalaune, auf deren Darstellung die Versuche zunächst gerichtet waren, wurden nicht erhalten. Verbindungen des dreiwerthigen Mangans sind wenig untersucht worden, nach Franke soll dem Mangansulfat $Mn_2(SO_4)_3$ die Konstitutionsformel



$$Mn{<}^{SO_4}_{SO_4}{>}Mn = SO_4$$

zukommen, in der das eine Manganatom zweiwerthig, das andere vierwerthig ist. Diese Konstitution erscheint für eine Alaunbildung sehr ungünstig. Dennoch versuchte man, durch elektrolytische Oxydation ein Gemisch von Mangan- und Alkalisulfat zu Alaun umzuwandeln, und probirte zunächst die Methode an anderen Alaunen

1) Elektrician 41. 457.

2) Journ. of Amer. chem. Soc. 20. 757—764.

aus. Eisenalaun, Kathode Platinspirale, Anode Platinschale. Die Kathode stand in einer Thonzelle mit durch Schwefelsäure angesäuerter Eisenvitriollösung; in der Schale befand sich Eisen- und Ammoniumsulfat in gesättigter Lösung. Schwache Ströme von 0,02—0,04 Amp. ergaben in 1—2 Tagen 40—80 g oktaedrischer grosser Krystalle von Eisenammoniumalaun; Na- und K-Alaune bildeten sich nicht so glatt, erstere wegen Entstehung von Persulfaten, letztere wegen der Schwerlöslichkeit des Kaliumsulfates. Eisen-Rubidium- und Eisen-Cäsiumalaun $RbFe(SO_4)_2 + 12H_2O$ und $CsFe(SO_4)_2 + 12H_2O$. Kleine Oktaeder, violette Farbe. Der Rubidiumalaun ist schwer, der Cäsiumalaun sehr schwer löslich in Wasser. Analysen ergaben mit den nach obiger Formel berechneten Prozentgehalten übereinstimmende Resultate. Nicht so gut ist die Uebereinstimmung der Analysen von Kobalt-Rubidium und -Cäsiumalaunen, die auf ähnliche Weise dargestellt wurden. Chromammoniumalaun entstand in ganz kleinen Kryställchen bei Anwendung von Ammoniumchromat in verdünnter Schwefelsäure. Bei den Versuchen, um Manganalaun zu bekommen, schied sich stets MnO_2 an der Anode ab. Auch Ruthenium schied sich als RuO_4 an der Anode ab, ohne dass sich Rutheniumalaun bildete.

Eine einfache Darstellung des metallischen Lithiums beschreibt Guntz.[1] Verf. schmilzt ein Gemisch von gleichen Gewichtsmengen Chlorlithium und -kalium und elektrolysirt, indem er als Anode Graphit, als Kathode einen in einer Porzellanröhre befindlichen Eisendraht benutzt. Nach der Elektrolyse wird die Porzellanröhe mit einem Eisenspatel unten zugehalten und heraus genommen; nachdem das Chloridgemisch erstarrt ist, kann man das Lithium herausgiessen.

H. Alexander hat sich der Mühe unterzogen, die von Gross angestellten Elektrolysen von Gemischen aus Chlorsilber und Schwefelsilber, bei denen letzterer einen neuen, durch Zerlegung des Schwefels entstandenen Körper Bythium gefunden haben wollte (Jahrb. **4**. 91) zu wiederholen.[2] Nach kräftiger Elektrolyse des geschmolzenen Gemisches fand sich, wie zu erwarten war, in der Schmelze Schwefel, Chlor und Silber quantitativ wieder, ausserdem etwas Kieselsäure aus dem Tiegel und Platin von den Elektroden; von einem bisher unbekannten Körper fand sich keine Spur.

---

1) Zeitschr. angew. Chem. 1898, 158—159.
2) Zeitschr. f. Elektroch. 4. 93—94.

In einem Aufsatz von E. Wohlwill: Ueber Goldscheidung auf elektrolytischem Wege,[1] der vorzugsweise die technische Goldgewinnung zum Gegenstand hat, finden sich interessante Einzelheiten über die Konstitution der Goldsalze in Lösungen und über die Bedingungen, die zu einer Auflösung von Gold durch elektrolytisch entwickeltes Chlor nöthig sind. Elektrolysirt man eine säurefreie $AuCl_3$-Lösung oder verdünnte Salzsäure zwischen Goldelektroden, so wird die Anode nicht angegriffen, das Chlor wird quantitativ als Gas entwickelt. Setzt man dagegen mehr Chlorwasserstoff oder irgend ein Chloralkali hinzu, so entweicht kein Chlor mehr, sondern das Gold löst sich zu gelbe Schlieren bildendem Salz. Das Gold geht nur dann von der Anode her in die chlorhaltige Lösung, wenn die Bedingungen für die Entstehung des Ions $\overline{AuCl_4}$ gemäss der Gleichung



$$Au + Cl_3 + HCl = AuCl_4H,$$

in der für H natürlich die Metalle eintreten können, gegeben sind. In Folge dessen ist denn auch die Stromdichte begrenzt, da mit ihrem Wachsen die Verarmung an Salzsäure in der Elektrodennähe zunimmt; Temperaturerhöhung wirkt natürlich wieder erleichternd für die Goldauflösung. Die Goldabscheidung an der Kathode ist sekundär, fällt aber in technischen Betrieben meistentheils geringer aus, als dem Faraday'schen Gesetz entspricht, da in der Lösung immer bald Chlor vorhanden ist, das den entstehenden Wasserstoff abfängt. Das Gold fällt in grob-krystallinischer Form aus, bildet keine Dendriten, und lässt sich mechanisch leicht von der Elektrode entfernen, ohne aber von selbst abzufallen. — Verhindert man die Entwicklung von Chlor an der Anode und betrachtet dann die Menge des abgeschiedenen und des gelösten Goldes vom Gesichtspunkte des Faraday'schen Gesetzes, so findet man ähnliche Verhältnisse, wie sie wohl beim Kupfer aufgefunden sind. Im Allgemeinen wird das Gold als dreiwerthig betrachtet, so dass das Aequivalent $= \frac{1}{3}\,Au = \frac{197,13}{3}$ sein müsste, d. h. 2,45 g pro Ampèrestunde; Verf. findet nun, dass die niedergeschlagene Menge sehr viel grösser ist, noch viel grösser aber die an der Anode gelöste Menge, auch wenn man von dem durch Korrosion der Anode mechanisch losgelösten Gold absieht. Der unter der Anode sich ansammelnde Goldschlamm ist weniger verunreinigt mit Platin, Silber etc., als das ursprüngliche Anodenmaterial. Dies kann nur so gedeutet werden, dass sich Gold in grossem Prozent-

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 3. 379—385, 402—409, 421—423.

satz zu AuCl, Goldchlorür, löst, dieses zum grossen Theil durch die anwesende freie Säure zersetzt wird, wobei sich metallisches Gold abscheidet, zum Theil aber an die Kathode gelangt und dort mit dem Aequivalentgewicht 197,13 abgeschieden wird. Es findet sich immer Goldchlorür in der Lösung; entfernt man etwas Lösung aus der Zelle und lässt sie stehen, so scheidet sich metallisches Gold aus. Durch quantitative Versuche wurde nachgewiesen, dass der Unterschied zwischen dem beobachteten Aequivalent und $\frac{197,13}{3}$, sowie derjenige zwischen dem an der Anode gelösten und dem an der Kathode niedergeschlagenen Gold um so kleiner wird, je höher die Stromdichte ist, d. h., dass bei kleiner Stromdichte mehr Auro-, bei grösserer mehr Auri-Ionen in Lösung gehen. Bei wachsender Stromdichte nimmt also auch das in der Lösung oder an der Anode entionirte (unter Bildung des dreiwerthigen Ions ausgefällte) Gold und somit die einer weiteren Bearbeitung zu unterwerfende Schlammbildung ab. — Geht man nun noch weiter mit der Stromdichte herunter, so kompliziren sich die Vorgänge mehr. Denn die Lösung greift Gold schon ohne Einwirkung des Stromes an, auch wird an einer Goldplatte aus einem gebrauchten Elektrolyten Gold niedergeschlagen; diese Vorgänge können das scheinbare Aequivalent des Goldes so erhöhen, dass es dem des einwerthigen Goldes nahe kommt.

In der Absicht, die die technische Gewinnung von Zink störende Bildung von Zinkschwamm näher zu erforschen, haben F. Foerster und O. Günther einige Untersuchungen über die Elektrolyse von Zinkchloridlösungen angestellt.[1] Sie machen die Voraussetzung, dass nicht Bildung einer Wasserstoffmetalllegirung Grundursache der Schwammbildung ist, sondern „dass der Zinkschwamm in neutraler oder schwachbasischer Zinksulfat- oder Zinkchloridlösung entsteht, wenn neben den Zinkionen Wasserstoffionen in solcher Menge entladen werden, dass durch die Konzentration der dabei an der Kathode zurückbleibenden Hydroxylionen das Löslichkeitsprodukt von basischem Zinksulfat oder -chlorid oder von Zinkhydrat überschritten wird. Scheiden sich diese Salze neben metallischem Zink an der Kathode aus, so stören sie dessen Krystallisation und die Abscheidung eines gleichmässigen Niederschlages, und verursachen die Absetzung lockerer, schwammiger Metallmassen.“ Diese Anschauung suchen Verff. an der Hand eigner Versuche und bekannter Thatsachen zu beweisen. Es muss hiernach die Schwammbildung

1) Zeitschr. f. Elektroch. 5. 16—23.

vermieden werden, wenn man die Bildung basischer Zinksalze in unmittelbarer Nähe der Kathode verhindert. Thatsächlich konnte nachgewiesen werden, dass in einem Zinkvoltameter Anwesenheit von freiem Chlor (an einer unlöslichen Nebenelektrode entwickelt) oder von Chlorkalk, sowie freier Säure, die in dem Maasse, wie sie verbraucht wird, dauernd ersetzt werden muss, die Schwammbildung verhindert. Auch Erwärmung der Lösung verhindert in basischen Zinkchloridlösungen die Schwammbildung, da das Zinkoxyd in der Wärme leichter löslich ist, also nicht so leicht zur Abscheidung kommen kann. Doch bildet hier das Zink Dendriten. Rührung ist natürlich in allen Fällen nöthig, denn sonst kann die Lösung in unmittelbarer Nähe der Elektroden basisch sein und Zinkschwamm ergeben, auch wenn der grösste Theil des Elektrolyten sauer ist. Daher kommt es auch, dass ungleichmässige Abscheidung, Bildung von Dendriten etc. im weiteren Verlauf der Elektrolyse leicht zu Schwammbildung Anlass geben, da ja in den Lücken Rührung erschwert ist. Oxydationsmittel können die Schwammbildung sowohl fördern, wenn sie Bildung von OH-Ionen begünstigen, wie auch verhindern, wenn sie OH-Ionen wegfangen. H_2O_2 bildet z. B. mit Wasserstoff Wasser, NO_3-Ionen u. a. Ammoniumionen, welche zur Bildung von OH-Ionen beitragen. Halogene bei Gegenwart von Wasserstoffionen, sowie auch z. B. überschwefelsaures Ammonium verhindern die Schwammbildung. Bei Gelegenheit dieser Untersuchungen wurde eine von Schnabel nach Versuchen von Ascroft gemachte Mittheilung, dass aus basischen Zinklösungen mehr Zink ausfällt, als dem Faradayschen Gesetz entspricht, nachgeprüft und für unrichtig befunden. Im Gegentheil bildet nach Angabe der Verff. das an der Anode entwickelte Chlor mit dem Zinkoxyd unterchlorigsaures Zink und durch Hydrolyse desselben unterchlorige Säure, die zur Kathode diffundirt und dort reduzirt wird, so dass die Zinkabscheidung zu gering ausfällt, und zwar um so mehr, je geringer die Stromdichte ist.

H. Bischoff und F. Förster,[1] sowie auch F. Oettel[2] haben Versuche über die Stromausbeute an Calciumchlorat bei der Elektrolyse von Calciumchloridlösungen gemacht, die im Wesentlichen technisches Interesse haben und die übereinstimmend ergeben, dass bei geeigneter Wahl der Stromdichte die Ausbeute bei gewöhnlicher Temperatur ca. 80 % beträgt und bei höherer Temperatur steigt. Oettel führt die Chloratbildung in allen Fällen auf zwei ge-

1) Zeitschr. f. Elektroch. 4. 464—470.

2) Zeitschr. f. Elektroch. 5. 1—5.

trennte Prozesse zurück: a) Chloratbildung über das Hypochlorit hinweg; die zunächst entstehenden Produkte, Chlor und Hydroxyl, bilden Hypochlorit, dieses wird durch Chlor, zum Theil auch durch elektrolytische Oxydation in Chlorat übergeführt; b) direkte Chloratbildung durch unmittelbare Vereinigung von Chlor und Sauerstoff während ihrer gleichzeitigen Abscheidung. In neutraler Lösung vollzieht sich vorzugsweise die Reaktion a, in schwachalkalischer a und b, in stärker alkalischer herrscht b vor. Bei Chlorcalciumlösungen handelt es sich um Reaktion a.

Bei der elektrolytischen Oxydation der Natrium- und Kaliumchlorate zu Perchloraten erhielt F. Förster[1] bei Zimmertemperatur Stromausbeuten zu ca. 80—90 % in konzentrirteren sauren Lösungen, die so lange anhalten, bis das Chlorat völlig oxydirt ist. Bei höheren Temperaturen war die Ausbeute geringer, auch in alkalischer Lösung. Ganz dieselben Ergebnisse fand F. Winteler.[2])

Ferner veröffentlichte F. Winteler[3] eine technisch interessante längere Arbeit über Elektrolyse der Chloralkalien, die jedoch die Theorie der Oxydationsvorgänge weniger berücksichtigt.

In dieser Hinsicht sind jedoch zwei Arbeiten von Wohlwill und Haber bemerkenswerth, die deshalb ausführlicher behandelt werden sollen.

In der Arbeit: Ueber die Elektrolyse der Alkalichloride hebt H. Wohlwill[4] zunächst hervor, dass die bisherigen Messungen und Untersuchungen über Chloratbildungen alle den gemeinsamen Mangel aufweisen, dass man die Vorgänge an Anode und Kathode nicht getrennt untersuchte, so dass die Erzeugnisse an der Kathode zur Anode hinüberwanderten und die dort stattfindenden Reaktionen beeinflussten, zum Theil auch den Mangel, dass man nur auf die Stromdichten Rücksicht nahm, ohne den Einfluss der Spannung, die doch das Ausschlaggebende für den Verlauf jeder elektrolytischen Reaktion ist und nicht der Stromdichte immer proportional zu verlaufen braucht, zu berücksichtigen. — Zunächst bestimmte Verf. die Zersetzungspunkte von Natriumchloridlösungen mit verschiedenen Zusätzen nach der von Glaser (S. 156) und Bose (S. 161) ausgearbeiteten Methode. Für $^1/_1$ normale Natronlauge, ebenso wie für $^1/_1$ NaOH + $^1/_1$ NaCl ist der Zersetzungspunkt 1,69 Volt.

1) Zeitschr. f. Elektroch. 4. 386—388.
2) Chem. Zeit. 22. 89.
3) Zeitschr. f. Elektroch. 5. 10—15, 49—51, 217—221.
4) Dissert. Göttingen 1898; Zeitschr. f. Elektroch. 5. 52—76.

(Hier und im Folgenden bedeutet der vor die chemische Formel gesetzte Bruch die Anzahl Aequivalente des Salzes, die in einem Liter gelöst sind.) Diese Kurven sind nicht bis zur Abscheidung des Chlors durchgeführt. Der Zersetzungspunkt des Chlors berechnet sich folgendermaassen: Die Gaskette H | Cl hat 1,31 Volt. In normaler Alkalilösung ist aber gemäss der Formel: $[H] \cdot [OH] = \text{konst.} = 0{,}64 \cdot 10^{-14}$ (da die Konzentration der $\overset{-}{OH}$ und $\overset{+}{H}$-Ionen für 10° im reinen Wasser $0{,}8 \cdot 10^{-7}$ beträgt), die Konzentration der H-Ionen ebenfalls gleich $0{,}64 \cdot 10^{-14}$. Die Verminderung einer Konzentration der H-Ionen um eine Zehnerpotenz erhöht die Zersetzungsspannung um 0,058 Volt, in diesem Falle also $14{,}36 \cdot 0{,}058 = 0{,}83$ Volt. Bei 25° ist die Erhöhung 0,81 Volt. Der Zersetzungspunkt des Cl liegt also bei 2,13 Volt, in $^1/_{10}$ NaOH bei 2,07, in $^1/_{100}$ NaOH bei 2,01 und in $^1/_{1000}$ NaOH bei 1,96 Volt. Die Messungen des Zersetzungspunktes ergaben bei $^1/_{100}$ NaOH 2,07, bei $^1/_{1000}$ 2,00 Volt; beide sind der obigen Berechnung gegenüber etwas zu hoch, wofür Erklärung noch aussteht. Die Uebereinstimmung (die geringen Unterschiede liegen vielleicht an der Unsicherheit der zur Berechnung herangezogenen Daten) beweist, dass das Chlor primär abgeschieden wird. Wenn aber nun thatsächlich eine Reaktion des Chlors in stärkerem Maasse erst eintritt von dem Momente ab, wo es gasförmig entweichen kann, so wird es jedenfalls auch nicht wesentlich anders reagiren, als bei einer rein chemischen Einwirkung. Dadurch wäre die Hypochloritbildung auf eine sekundäre, rein chemische Reaktion zurückgeführt.

Für das Chlorat wird durch das Ergebniss der Zersetzungskurven die direkte Bildung durch Addition von $\overset{-}{Cl}$- und $\overset{-}{OH}$-Ionen in hohem Grade unwahrscheinlich gemacht. Aber auch auf einer rein chemischen Reaktion des abgeschiedenen Chlors auf die Lösung kann sie nicht beruhen, weil dabei bei gewöhnlicher Temperatur immer wesentlich nur Hypochlorit gebildet werden würde. Eine dritte Möglichkeit zur Erklärung der Chloratbildung ist, dass aus den Ionen der unterchlorigen Säure erst sekundär die Ionen der Chlorsäure gebildet werden. Um das zu konstatiren, wurde zunächst die Veränderung der Zersetzungskurven durch Zusatz von Hypochlorit zu der Chloridlösung untersucht. Die Kurven beginnen mit negativer Stromstärke, weil in den Kombinationen der genannten Art von vornherein eine der polarisirenden Kraft entgegengesetzt gerichtete elektromotorische Kraft auftritt. Sie entspricht der Oxydationskette Pt | NaClO | PtH_2. Dieselbe hat eine ziemlich beträchtliche Grösse, ca. 1,3 Volt. An zwei Kurven, die mit

1. 0,001 NaOH, 0,025 NaClO,
2. 0,01 NaOH, 0,001 NaClO

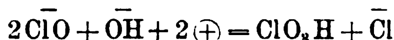
aufgenommen wurden, zeigte sich zunächst nirgends ein neuer Knick, der der einfachen Entladung der $\overline{ClO}$-Ionen entsprechen könnte. In der That ist es ja auch äusserst wahrscheinlich, dass das leicht oxydirbare Ion der unterchlorigen Säure, ehe es als solches sich entlädt, oxydirt werden wird. Für diesen Vorgang findet sich natürlich kein neuer Sprung in der Stromspannungskurve. Vielmehr erscheint nur in einer Lösung, welche reichlich Hydroxylionen enthält, der Hydroxylknick verstärkt, in der Lösung von nur $^1/_{1000}$ n. Natrongehalt dagegen der Chlorknick etwas erniedrigt. Beides deutet darauf hin, dass in dem Intervall zwischen 1,7—2 Volt der Oxydationsprozess bereits vor sich geht, und zwar um so eher, je mehr Hydroxyl vorhanden ist. Die gefundene Erniedrigung des Chlorknicks dürfte daher nur eine scheinbare sein, die darauf zurückzuführen ist, dass wenig unterhalb desselben jener Oxydationsprozess einsetzt.

Die Oxydation des Hypochlorits kann nicht einfach nach der Formel



$$3\,NaClO = NaClO_3 + 2\,NaCl$$

vor sich gehen, weil, wie schon Gay-Lussac nachwies, Sauerstoff dabei entsteht. Verf. giebt von allen möglichen Reaktionsformeln der Formel



$$2\,\overline{ClO} + \overline{OH} + 2\oplus = ClO_3H + \overline{Cl}$$

den Vorzug; $2\oplus$ sind die Anzahl positiver Ladungen, die durch den Strom zugeführt werden müssen, damit die Reaktion vor sich gehen kann.

Eine weitere Kurve von 0,01 NaOH, $^1/_1$ $NaClO_3$ ergab den Zersetzungspunkt der $\overline{ClO_3}$-Ionen zu 2,36 Volt. Zum Schluss wurden noch einige Zersetzungskurven unterhalb 2 Volt aufgenommen, die den bekannten Knick für $\overline{\overline{O}}$ bei 1,08 Volt zeigten, aber zugleich einen deutlichen Knick zwischen 1,36 und 1,42 Volt, auf dessen Erklärung später zurückgekommen wird.

Im Folgenden wurden die Ausbeuten an Hypochlorit und Chlorat bei der Elektrolyse alkalischer Chlornatriumlösungen in ihrer Abhängigkeit von der Spannung untersucht. Eine Methode zur Bestimmung von Chlorat neben Hypochlorit existirt nicht; auch Verf. gelang es nicht ganz, dem Mangel abzuhelfen. Die von ihm verwandten Methoden a) Eingiessen der Lösung in verdünnte Schwefelsäure bei Vermeidung der Erwärmung, Austreiben des Chlors durch Luftdurchleiten, und Titriren, b) Zersetzung durch

Salzsäure unter Vermeidung von organischen Verschlüssen des Apparates, erwiesen sich aber als brauchbar, weil der ihnen anhaftende Fehler konstant ist. Die Methode der Messungen der Abhängigkeit der Ausbeuten von den Spannungen ist am besten an der Hand der Fig. 21 zu beschreiben.

Das Elektrolysirgefäss bestand aus zwei etwa 50 ccm fassenden Cylindern *a* und *k*, deren jeder unten einen etwa 3 cm langen Ansatz mit einem Querschnitt von 0,8 qcm hatte. Während des Versuches waren dieselben durch einen kurzen Schlauch verbunden, der nach Beendigung des Versuches durch einen Quetschhahn abgeschlossen wurde. Ausser diesem Gefäss enthielt der Hauptstromkreis das Amperemeter *S*, den Rheostaten *L* und das Voltameter *V*, und wurde durch die zwischen 2 bis 10 Volt veränderliche Batterie *B* gespeist. Das Potential der Anode wurde gegen die Wasserstoffelektrode *W* nach der Poggendorf'schen Methode mit Hülfe der konstanten Stromquelle *C* gemessen. *G* ist ein Nullinstrument, *R* der Abzweigungsrheostat.

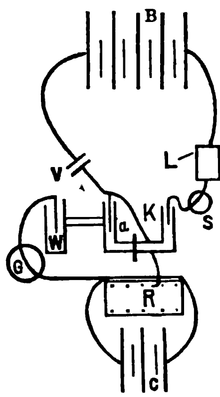


Fig. 21.

Da sich bei Tastversuchen zeigte, dass die Hypochloritbildung weit unter 2 Volt beginnt, ganz entgegengesetzt der Erwartung, die man nach dem Aussehen der Zersetzungskurven hegen konnte, wurde eine Lösung von 20% NaCl und 4% NaOH bei den verschiedensten Spannungen untersucht. Folgende Tabellen enthalten die Resultate.

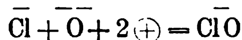
Spannung	Stromausbeute an Hypochlorit
1,15—1,36 Volt	78—97%
1,3 —1,4 „	40 „
1,44—1,5 „	2,23 „
1,5 —1,54 „	1,9 „
1,55—1,59 „	0,31 „
1,6 —1,85 „	sehr klein
1,85—1,89 „	1,57%
1,87—1,89 „	2 „
1,97—2,05 „	2,76 „

Bei diesen Versuchen wurden die Chloratmengen nicht bestimmt, wohl aber bei den folgenden, die jedoch mit jenen nicht absolut vergleichbar sind. Die Spannung stieg bei jedem einzelnen Versuch zuerst, um dann konstant zu werden.

Spannung	Ausbeute		
1,7 — 1,75	3,2 %	16,6 %	Hypochlorit
		83,4 „	Chlorat
1,82 — 1,89	1,7 „	64,7 „	
		35,3 „	
1,82 — 1,95	8,1 „	38,3 „	
		61,7 „	

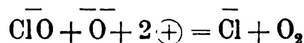
Entgegen den Erwartungen, die man nach dem Aussehen der Zersetzungskurven hegen muss, tritt bereits bei den kleinsten elektromotorischen Kräften, mit denen man einen ganz schwachen Strom (von ca. 10^{-5} Ampère) unterhalten kann, Bildung von unterchloriger Säure ein. Ebenso ist mit Sicherheit nachgewiesen, dass bereits unterhalb 2 Volt auch Chloratbildung eintritt.

Verf. erklärt das eigenthümliche Verhalten der Hypochloritbildung dadurch, dass oberhalb der Spannung 1,08 Volt mit Hülfe der durch den Strom hinzugeführten Ladungen nach der Gleichung



$$\overline{Cl} + \overline{\overline{O}} + 2\oplus = \overline{ClO}$$

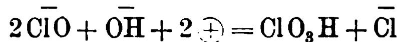
Hypochlorit gebildet, bei höherem Ansteigen der Spannung nach der Formel



$$\overline{ClO} + \overline{\overline{O}} + 2\oplus = \overline{Cl} + O_2$$

wieder zerstört wird. Hierdurch erklärt sich auch der oben beobachtete Knick bei 1,4 Volt, auch wird, wie ein Versuch zeigte, bei dieser Spannung Hypochlorit durch den Strom zerstört. Oberhalb 1,4 Volt steigt wiederum die Ausbeute, bis 2 Volt gering, dann rapide, wie umstehende Tabelle zeigt. (Siehe S. 192.)

Bei 2 Volt setzt die Chloratbildung nach der Formel



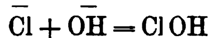
$$2\overline{ClO} + \overline{OH} + 2\oplus = ClO_3H + \overline{Cl}$$

aus vorher gebildeten $\overline{ClO}$-Ionen ein. Mit platinirten Elektroden erhält man kleinere Ausbeuten.

Entzieht man die Zersetzungsprodukte der Einwirkung des Stromes, lässt man z. B. den Elektrolyt vorbeifliessen, so sind die Ausbeuten durchweg etwas höher. Bei wiederholtem Elektrolysiren derselben Lösung nehmen die Chloratausbeuten konstant zu, ebenso ist letztere grösser, wenn man eine von Anfang an hypochlorithaltige Lösung elektrolysirt. Alles dieses deutet darauf hin, dass das Chlorat aus dem Hypochlorit entsteht von 2 Volt ab und zwar um so schneller, je höher die Spannung ist. Die Resultate werden in einem letzten Kapitel der Arbeit diskutirt und mit den von Haber (s. w. u.) und Oettel erhaltenen verglichen. Die Schlüsse, die Verf. zieht, sind kurz folgende: Die Bildung des Chlorats beruht

	Volt	NaOCl %	% NaOCl + $NaClO_3$
1	1,8 — 2	2,1	4,1 { 51,2 NaOCl 48,8 $NaClO_3$
2	2,08—2,13	4,4	6,8 { 64,7 35.3
3	2,11—2,21	7,5	13.8 { 54,3 45,7
4	2,1 —2,25	7,4	15,2 { 48,6 51,4
5	2,21—2,31	7,5	23,4 { 32,1 67,9
6	2,31—2,35	4,7	25,9 { 18,1 81,9
7	2.46—2,58	4,2	28,9 { 14,5 85.4
8	2,84—2,9	1,1	37,9 { 2,9 97,1
9	3,07	1,2	40 { 2,9 97,1
10	3,26	0,8	38.3 { 2,4 97,6

nicht auf einer Addition von $\overline{Cl}$- und $\overline{OH}$-Ionen. Hypochlorit ist an der Bildung des Chlorats betheiligt durch Oxydation. Mit steigender Spannung steigt die Gesammtausbeute an Hypochlorit und Chlorat; d. h. das Verhältniss des entladenen Chlors zu den gleichzeitig entladenen Hydroxylionen wächst. Ebenso nimmt das Verhältniss von Chlorat zu Hypochlorit zu; mit steigendem $\overline{Cl}:\overline{OH}$ nimmt das Verhältniss Chlorat: Hypochlorit zu, was im Widerspruch zu dem von **Haber** aus den von ihm angegebenen Reaktionsformeln



$$\overline{Cl} + \overline{OH} = ClOH$$



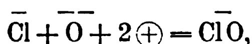
$$\overline{Cl} + 5\overline{OH} = ClO_3H + 2H_2O$$

gezogenen Schluss steht; denn wenn, wie die Versuche zeigen, die Chloratbildung um so leichter vor sich geht, je mehr Chlor im Verhältniss zum Hydroxyl entladen wird, so kann sie nicht in höherem Grade von der Menge der OH-Ionen als von der der Chlorionen abhängen, wodurch **Haber's** Gleichungen unwahrscheinlich werden. Die Bildung des Chlorats geht nach der Formel



$$2\overline{ClO} + \overline{OH} + 2\oplus = ClO_3H + \overline{Cl}.$$

Die Bildung des Hypochlorits geht zwischen 1,08 und 1,4 Volt nach der Formel



$$\bar{\mathrm{Cl}} + \bar{\bar{\mathrm{O}}} + 2\oplus = \bar{\mathrm{ClO}},$$

oberhalb 2 Volt beruht sie auf sekundärer chemischer Einwirkung des Chlors auf das Alkali. Die Versuche von **Haber** und **Oettel** sind mit den Versuchen des Verf. quantitativ nicht vergleichbar, weil beide mit so hohen Stromdichten, d. h. Spannungen gearbeitet haben, dass wohl andere Nebenreaktionen durch den grossen Entwicklungsdruck der sich abscheidenden Chlorionen eingetreten sein können.

Aehnliche Untersuchungen haben **Haber** und **Grindberg** über die Elektrolyse der Salzsäure unternommen und in drei Abhandlungen mitgetheilt.

Erste Abhandlung.[1] Hier werden zunächst die anodischen Erscheinungen bei der Elektrolyse mit blanken Platinelektroden bei Zimmertemperatur experimentell und theoretisch erörtert. An der Anode werden gleichzeitig Chlor- und Hydroxylionen entladen. Trägt man x aus der Gleichung

$$\frac{\text{Summe der entladenen Chlor- + Hydroxylionen}}{\text{entladene Hydroxylionen}} = \frac{100}{x},$$

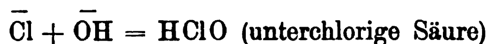
woraus der Zähler des links stehenden Bruches aus den Abscheidungen eines gleichzeitig eingeschalteten Voltameters ermittelt wird (x nennt Verf. die „Entladungsprozente OH"), auf der Abscissenachse eines Koordinatensystems, die Säurekonzentrationen ($^1/_1$, $^1/_3$, $^1/_{10}$, $^1/_{80}$ normal in Bezug auf H- und Cl-Ionen) auf der Ordinatenachse ab, so bekommt man für verschiedene Stromdichten Kurven, die sich in einem Punkt schneiden („Ueberschneidungspunkt"). Mit anderen Worten, bei konzentrirten Lösungen nehmen die Entladungsprozente OH mit wachsender Stromdichte zu, bei verdünnteren Säuren (von ungefähr $^1/_6$ normal ab) nehmen sie ab. Die theoretische Begründung ist folgende. Die Hydroxylionen entladen sich um 0,37 Volt schwerer als die Chlorionen, wenn die Lösung in Bezug auf letztere und auf Wasserstoffionen normal ist; je kleiner die Konzentration wird, desto geringer wird der Unterschied, bleibt aber qualitativ bis $^1/_{30}$ normal vorhanden. Es müssten also die Entladungsprozente Hydroxyl um so grösser werden, je höher die Spannung ist. (Verf. spricht von Stromdichte, die in diesem Falle gleichbedeutend mit der Spannung ist; im Allgemeinen ist die Rechnung mit Stromdichten prinzipiell falsch, da die Vorgänge doch immer nur von der Spannung abhängig sind.) Bei kleineren Konzentrationen, wo die Verarmung der Elektrodenumgebung an Chlorionen so stark wird, dass die Diffusion sie nicht

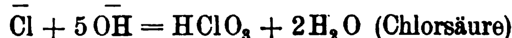
1) Zeitschr. f. anorg. Chemie **16**. 198—228.

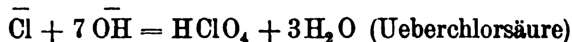
ausgleichen kann, wir es also in Wirklichkeit mit sehr verdünnten Säuren zu thun haben, werden mit der Verarmung die Entladungsprozente durch Steigerung der Spannung und somit des Stromes hinaufgetrieben: sie wachsen also mit wachsender Spannung. Dies trifft aber nur so lange zu, als die Entladungsprozente absolut genommen klein sind, sind sie dagegen gross, d. h. wird mehr Hydroxyl als Chlor entladen, was man bei geringen Konzentrationen schon mit mässig grossen Spannungen erreichen kann, so ändert sich das Bild durch die Verhältnisse der Ionenwanderung. Bei Durchgang von 1F durch den Elektrolyten wird wegen des Wanderungsverhältnisses von $\overset{+}{H} : \overset{-}{Cl} = 5:1$, $^1/_5$ g-Aeq. Chlor zur Anode transportirt. Wird nun an der Anode dieses F zu $^4/_5$ von den Hydroxylionen zu $^1/_5$ von den Chlorionen entladen, so ist die zugewanderte Menge des Chlors gleich der entladenen, und die Verarmung an Chlor tritt nicht mehr ein. Die Entladungsprozente von Hydroxyl können von diesem Punkte an nicht mehr mit der Stromdichte zunehmen, sondern müssen sogar abnehmen, weil bei steigender Stromdichte die Hydroxylionenentladung durch den fallenden osmotischen Druck der $\overset{-}{OH}$-Ionen erschwert wird. Ferner müssen bei allen Konzentrationen Kurven, die die Entladungsprozente als Abscisse, Stromdichten als Ordinate haben, angenähert einer Parabel gleichen, die nach der Ordinate zu offen ist. Hält man sich jedoch innerhalb gewisser Stromdichten (2—0,02 Amp./qcm), so befindet man sich bei konzentrirteren Lösungen auf dem oberen, bei verdünnten auf dem unteren Ast, bei etwa $^1/_8$ normalen Säuren ist man dem Kulminationspunkt nahe.

Nun kann man die Entladungsprozente OH nicht direkt messen, weil die Hydroxylionen Reaktionen eingehen. Es wurden daher die Reaktionsprodukte so weit wie möglich bestimmt, daraus die Entladungsprozente OH berechnet und mit den so gewonnenen Zahlen die obigen theoretischen Betrachtungen geprüft. Die Lage des gefundenen Ueberschneidungspunktes zeigte sich gegen die des theoretisch berechneten etwas verschoben, weil es nicht gelang, alle Reaktionsprodukte des $\overset{-}{OH}$ quantitativ zu bestimmen, wohl aber zeigten die Formen der Entladungsprozentkurven deutlich eine den Kegelschnitten angenähert ähnliche Form (Fig. 22).

Die Methoden, die zur quantitativen Bestimmung der Reaktionsprodukte dienten, können hier nicht wiedergegeben werden. Die Reduktionsgleichungen, die Verf. aufstellt,


$$\bar{Cl} + \bar{OH} = HClO \text{ (unterchlorige Säure)}$$


$$\bar{Cl} + 5\,\bar{OH} = HClO_3 + 2\,H_2O \text{ (Chlorsäure)}$$


$$\bar{Cl} + 7\,\bar{OH} = HClO_4 + 3\,H_2O \text{ (Ueberchlorsäure)}$$

scheinen nach den Versuchen Wohlwill's (S. 192) nicht unanfechtbar zu sein. Die Beobachtungen über die Ausbeuten fasst Verf. am Schluss folgendermaassen zusammen. Chlor entsteht anodisch bei konzentrirten Säuren in Ausbeuten von 100%, bei verdünnten in schlechterer, die bis zu wenigen Prozenten hinabgeht. Unterchlorige Säure tritt in Spuren im Anodengas bei Elektrolyse

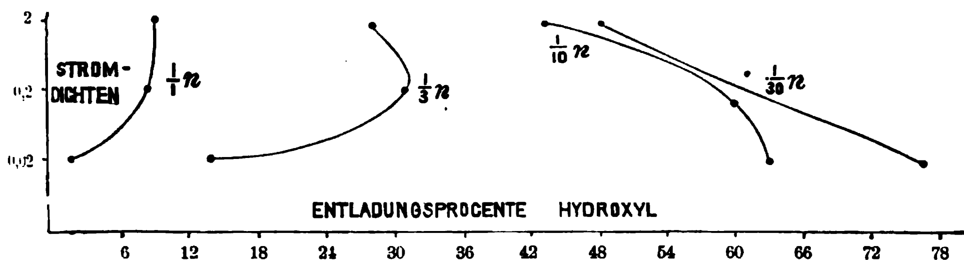


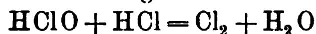
Fig. 22.

verdünnter Säuren auf. Chlorsäure entsteht in Säuren zwischen $^1/_1$ und $^1/_3$ normal in Ausbeuten bis $^1/_3$ der der Stromquantität theoretisch entsprechenden Menge. Wasserstoffsuperoxyd begleitet die Chlorsäure in kleinen Mengen. Ueberchlorsäure tritt in den verdünntesten Salzsäuren in $^1/_4$ der der Stromquantität entsprechenden Menge auf. Sauerstoff erreicht bei verdünnten Säuren 40%.

Zweite Abhandlung.[1] In dieser Abhandlung wird der Fall diskutirt, wenn ein Theil des Wasserstoffs in der Salzsäure durch Metall ersetzt ist, ferner die Wirkung der Temperaturerhöhung und platinirter Elektroden. Hat man eine Salzsäure zum Theil durch ein Metalloxyd neutralisirt, so geht mit dem Abnehmen der $\overset{+}{H}$-Ionenkonzentration diejenige der $\bar{OH}$-Ionen hinauf, es müsste also mehr Sauerstoff in letzterer mit dem Chlor zugleich neutralisirt werden, als in der reinen Salzsäure. Die Versuche, die in dieser Richtung gemacht wurden, bestätigen diesen Schluss aber nicht, eine Erhöhung der Entladungsprozente Sauerstoff ist nicht merkbar. Es liegt das

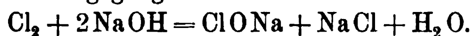
1) Zeitschr. für anorgan. Chem. **16**. 329—361.

nach Meinung der Verff. an Nebenreaktionen an der Anode. Vergleicht man eine alkalische Metallchloridlösung, die an Chlor- und Hydroxylionen normal ist, mit einer Säurelösung, die an Wasserstoff und Chlorionen normal ist, so werden in letzterer die Hydroxylionen um 0,8 Volt schwerer herausgehen, da nach Nernst eine Kette, gebildet von $^1/_1$ normaler Wasserstoffionenlösung und $^1/_1$ normaler Hydroxylionenlösung 0,8 Volt hat. Da nun nach Nernst die Hydroxylionen in der an Chlor- und Wasserstoffionen $^1/_1$ normalen Säure um 0,37 Volt die Chlorionen an Haftintensität übertreffen, so stehen sie in einer alkalischen Metallsalzlösung um 0,43 hinter ihnen zurück. Es muss also hier im Gegensatz zur Säure eine Erhöhung der Stromdichte die Abscheidung der Chlorionen und nicht der Hydroxylionen begünstigen. Ferner wird in der alkalischen Lösung der grössere Theil der negativen Elektricität durch die $\bar{O}H$-Ionen transportirt, da sie den Chlorionen an Zahl gleich, an Beweglichkeit 2,5 fach überlegen sind. Schliesslich findet in der alkalischen Lösung keine Zersetzung der unterchlorigen Säure



$$HClO + HCl = Cl_2 + H_2O$$

statt, sondern die entgegengesetzte Reaktion



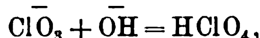
$$Cl_2 + 2NaOH = ClONa + NaCl + H_2O.$$

Durch diese Verschiedenheiten gegenüber der sauren Lösung entspringt eine sehr verwickelte Sachlage bei der Elektrolyse von Chlorkalium in der Nähe des Neutralisationspunktes. Verff. erörtern die Versuche Oettel's und suchen dieselben durch Annahme gewisser Voraussetzungen in Bezug auf das relative Verhältniss des entladenen Chlors zu den Hydroxylionen in Einklang mit ihren theoretischen Anschauungen zu bringen.

Aehnlich wie bei den Oettel'schen Versuchen, so sinkt auch bei der Elektrolyse der Salzsäure die Ausbeute an Chlorsäure mit der Temperatur. Es ist dies nicht etwa auf der Zerstörung der Chlorsäure begründet, da Chlorsäure in so verdünnten Säuren auch beim Kochen beständig ist. Dagegen ist die reduzirende Wirkung an der Kathode in der Hitze weit stärker als in der Kälte, in Lösungen von nicht allzu geringer Konzentration. Jedenfalls lässt sich zeigen, dass die in der Kälte gebildete Chlorsäuremenge grösser ist als bei hohen Temperaturen, und dass demgemäss die Sauerstoffausbeute in letzterem Falle grösser ist. Aus diesen und Oettel's Versuchen ist zu ersehen, dass höhere Temperatur der Bildung von grösseren Molekülkomplexen entgegenwirkt, und es scheint, als entzöge die Temperaturerhöhung eine Anzahl Hydroxylionen der Reaktion mit Chlor, so dass sie sofort Sauerstoff und

Wasser bilden. Die Chlorionen treten dann mit den ihnen noch übrigen Hydroxylionen zusammen, als wenn ein grösseres Entladungsverhältniss $\frac{\mathrm{Cl}}{\overline{\mathrm{OH}}}$ von vornherein bestanden hätte, d. h. es wird mehr Hypochlorit auf Kosten der Chloratbildung gebildet, wie Oettel's Versuche zeigen.

Ebenfalls entgegen der Chlorbildung wirkt Platiniren der Elektroden; es ist jedoch hier sehr schwer, vergleichbare Resultate zu erhalten, weil die Chloratbildung sehr von der Oberflächengrösse der Elektroden abhängig ist und diese sich mit jeder Platinirung und bei jedem Versuch ändert. — Perchlorsäure liess sich nicht nachweisen, wenn in der Hitze elektrolysirt war, was mit der theoretischen Betrachtung übereinstimmt, dass in der Hitze schwerer Molekülkomplexe gebildet werden. Die Perchlorsäure ist nach Verf. nicht ein unmittelbares Ergebniss des Zusammentritts von OH- und Cl-Ionen, sondern entsteht aus den Chlorsäureionen nach der Formel



$$\overline{\mathrm{ClO_3}} + \overline{\mathrm{OH}} = \mathrm{HClO_4},$$

so dass Chlorsäure und unterchlorige Säure die einzigen unmittelbaren Ergebnisse der Addition von Chlor und Hydroxylionen sind; es ist also der Anodenhergang identisch mit dem chemischen Umsatz von Chlor und Alkali. Verf. versucht diese Identität durch einige Formeln nachzuweisen, indem er von „der Redeweise der organischen Chemie zu der der Ionentheorie übergeht.“ Verf. denkt sich das Chlor in positive und negative Ionen dissociirt, sobald den ersteren die Möglichkeit gegeben ist, im Entstehungsmomente mit Hydroxyl zu reagiren; Referent schliesst sich dieser Auffassung nicht an, und da in den angeführten Formeln Chlorionen auftreten, die mit 5 (fünf) positiven Ladungen versehen sind, erscheinen dem Ref. auch die Reaktionsformeln des Verf. nicht ganz sicher.

In dem experimentellen Theil der Arbeit sind die Chloratausbeuten betrachtet bei der Elektrolyse 1. in der Kälte, blanke Elektroden, metallhaltige Salzsäure; 2. Kälte, platinirte Elektroden, metallfreie Säure; 3. Kälte, platinirte Elektroden, metallhaltige Säure; 4. blanke und platinirte Elektroden in der Hitze; durch die Tabellen scheint im Allgemeinen das oben über die Ausbeuten Gesagte bestätigt zu werden. Auf die Einzelheiten der Untersuchungen kann hier nicht eingegangen werden.

Dritte Mittheilung.[1] Dieselbe behandelt die Verhältnisse, unter denen die Platinanode in Salzsäure angegriffen wird (vergl.

1) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 438—449.

S. 179), und enthält einige Mittheilungen über kathodische Formation von Blei. Die Angreifbarkeit der Platinanode ist zunächst nur vorhanden, wenn die Arbeit der Chlorabscheidung gleich oder kleiner wird als diejenige der Platinauflösung. Letztere hängt nach der Formel von **Nernst** von dem Lösungsdruck des Platins und von dem osmotischen Druck der Platinionen ab. Der Lösungsdruck ist sehr klein, und deshalb wird durch geringe Aenderung der Konzentrationen und damit des osmotischen Drucks grosse Veränderung in der Angreifbarkeit der Elektroden hervorgerufen. Platinionen sind aber auch in sehr geringer Menge vorhanden, denn das Platinchlorid bildet zunächst $\overset{--}{PtCl_6}$-Ionen und diese dissociiren sich erst bei grösserer Verdünnung in $\overset{++++}{Pt}$ und 6 $\overset{-}{Cl}$. Diese Dissociation wird aber wiederum durch Zusatz von Chlor ausserordentlich zurückgedrängt nach der Gleichgewichtsgleichung $[Pt] \times [Cl]^6 = [PtCl_6] \cdot \text{konst.}$, wofür man annäherungsweise

$$[Pt] \cdot [Cl]^6 = \text{konst.}$$

setzen kann. Die Konzentration der Platinionen ändert sich also mit der sechsten Potenz derjenigen der Chlorionen, es wird also Zusatz von Chlorionen die Auflösbarkeit des Platins erhöhen und das Platin in konzentrirteren Säuren leichter aufgelöst werden. Auch in der Hitze ist die Auflösbarkeit vergrössert, wobei aber nicht zu entscheiden ist, ob das der Veränderung der Dissociation der Salzsäure oder des Platinchlorids direkt zuzuschreiben ist. Gleichartige Betrachtungen gelten für andere Metalle der Platingruppe und Gold. Gold ist leichter angreifbar, Iridium weniger leicht als Platin. Bei Legirungen ist in platinhaltigem Gold das Platin leichter oxydabel, im Platiniridium dagegen schwerer als in reinem Zustande.

Da die Auflösbarkeit des Platins von Interesse für technische Verwendung von Platinelektroden ist, seien hier die Versuche der Verff. über diesen Gegenstand tabellarisch wiedergegeben. Die letzte Kolumne nennt die Menge des gelösten Platins, ausgedrückt in Prozenten derjenigen Quantität, die nach dem **Faraday**'schen Gesetz (1 Amp.-St. = 1,814 g Pt) hätte in Lösung gehen können, d. h. sie nennt den Platin lösenden Stromantheil. (Siehe S. 199.)

Es giebt noch eine zweite und zwar mechanische Veränderung der Platinelektroden, die an der **Kathode** hauptsächlich eintritt, nämlich eine Lockerung des Metalls zu Platinschwarz. Elektrolytische Abscheidung des Platins ist hier nicht anzunehmen, da diese Korrosion meistens mit Gewichtsabnahme der Elektrode verknüpft ist (Abfallen kleiner Theilchen durch den sich entwickelnden Wasser-

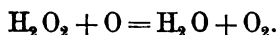
Substanz	Elektrolyt	Temperatur	Amp./qcm	%
Platin	36% HCl	10—12	1	0,3
"	30 " "	16,5—18,3	2	0
"	25 " "	48,1—52,3	2	0,06
"	25 " "	57—60	1	1,8
"	32 " "	48—52	1	4,16
"	32 " "	60—70	1	5,2
"	8 " "	100	1	0
"	11 " "	90—95	1	0,1
"	16 " "	94—97	1	4,7
"	20 " NaCl	99—105	1	0
"	ges. NaCl	105—106	1	0
"	" "	siedend	2	0,05
Platin + 10% Iridium	37% HCl	17	1	0
"	32 " "	48—52,5	1	0,5
"	32 " "	68—70	1	0,9
"	25 " "	68—70	1	0
Platin + 25% Iridium	37 " "	17	1	0
"	32 " "	52—53	1	0
"	32 " "	68—75	1	0

stoff). Besonders interessant ist diese Lockerung bei Bleiplatten, wo es gelingt direkt aus blankem Blei eine Bleischwammplatte herzustellen. Die Metalle scheinen das Bestreben zu haben ihre Oberfläche zu vergrössern, um dadurch die Stromdichte zu verkleinern. Bei Anwendung hoher Stromdichten gelingt es leicht, dem Blei einen festhaftenden dünnen Bleischwammüberzug zu ertheilen, doch ist die Kapacität solcher Platten gegenüber den gewöhnlichen Akkumulatorplatten natürlich sehr klein.

Die in der ersten Arbeit gemachte Beobachtung, dass Wasserstoffsuperoxyd bei der Elektrolyse der Salzsäure spurenweise entsteht, verfolgen dieselben Verff. weiter in einer Notiz über elektrolytische Wasserstoffsuperoxydbildung.[1] Es stellte sich heraus, dass die Methode der Wasserstoffsuperoxydbestimmung, Schütteln mit Quecksilber zur Absorption des Chlors und Zusatz von Titansäure, wodurch die für die Anwesenheit des H_2O_2 charakteristische Gelbfärbung entsteht, bei unzweckmässigem Filtriren zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd führt, wenn nämlich der Sauerstoff der Luft zu dem Filtrat Zutritt hat. Vorsichtigere Untersuchungen ergaben denn auch, dass keine messbare H_2O_2-Menge bei der Elektrolyse gebildet wird. Doch meinen Verff., dass wohl durch Addition

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 18. 37—47.

von Hydroxylionen Wasserstoffsuperoxyd entsteht, jedoch durch den gleichzeitig ausgeschiedenen Sauerstoff an den katalysatorisch wirkenden platinirten Platinelektroden sofort wieder zerstört wird, nach der Formel



$$H_2O_2 + O = H_2O + O_2.$$

Die Sauerstoffkonzentration in der Platinoberfläche ist dann bestimmt durch zwei Reaktionsgeschwindigkeiten, diejenige nach obiger Gleichung, und die der Auflösung des molekularen Sauerstoffs im Platin und seiner Umwandlung in Atom-Sauerstoff. Für jede konstant bleibende Wasserstoffsuperoxydkonzentration wird sich eine bestimmte Sauerstoffkonzentration in der Oberfläche der Elektrode und daher auch ein bestimmtes Potential ausbilden, welches tiefer in konzentrirteren Wasserstoffsuperoxydlösungen liegen wird, weil sich die Reaktionsgeschwindigkeit nach obiger Gleichung mit der Wasserstoffsuperoxydkonzentration erhöht. Daraus folgt ferner, dass Elektroden mit schwacher katalysatorischer Wirkung, in denen der Vorgang der H_2O_2-Zersetzung durch Sauerstoff zurücktritt, mit wachsender Wasserstoffsuperoxydkonzentration positiver werden, während starke Katalysatoren, wie Platinschwarz, negativer werden. Beobachtungen von Ihle, sowie Versuche der Verff. bestätigen dies in ausgedehnter Weise. Durch weitere Versuche mit mit Sauerstoff polarisirten Platten wurde ferner nachgewiesen, dass die geringsten Wasserstoffsuperoxydmengen mit dem Sauerstoff an Platinplatten nicht verträglich sind.

Chemische Wirkungen elektrischer Entladungen und des Magnetismus.

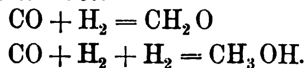
In Zusammenhang mit der im Jahrbuch **4** referirten Kontroverse über die chemische Veränderung, die die Belichtung mit Kathodenstrahlen auf Alkalihalogene hervorbringt, haben E. Wiedemann und G. C. Schmidt[1] in einer Arbeit: Ueber die gefärbten Alkalihalogene, gegen die von Abegg (Jahrb. **4**. 117) veröffentlichten Versuche, nach denen die durch die Belichtung hervorgebrachte Färbung der Alkalihalogene nicht auf Bildung von Subhalogenen beruht, Einwände erhoben. Die umgewandelten Salzmengen

1) Wied. Annalen **64**. 78—91.

sind so gering, dass erst nach wiederholter, längerer Einwirkung der Kathodenstrahlen eine alkalische Reaktion gegen Phenolphtaleïn nachweisbar ist, dann aber ganz deutlich; auf Zerstäubung alkalischer Glastheilchen kann dies nicht beruhen, denn Baryumsulfat wird nicht alkalisch. Licht eines elektrischen Funkens bringt ebenfalls Blaufärbung hervor. Auch eine spurenweise Bildung von Chlor konnte nachgewiesen werden. Die von Kreutz gegebene Erklärung, nach der die Färbung einem Eisengehalt der Salze zuzuschreiben ist, wird dadurch widerlegt, dass sorgfältigst gereinigtes und absolut eisenfreies Chlorkalium die Färbung annimmt. — Versuche, Bedingungen ausfindig zu machen, die denen ähnlich sind, unter denen das natürliche blaue Chlorkalium (Sylvin) entstanden sein kann (Auskrystallisiren während einer Zersetzung durch einen schwachen elektrischen Strom), verliefen resultatlos. Der Ansicht von Elster und Geitel, nach der das gefärbte Salz eine Lösung von metallischen Alkalien im Salz ist, schliessen sich Verff. nicht an, da einmal das Spektrum des gelben NaCl keine Andeutung einer Bande oder Linie in der Nähe der D-Linie zeigt, anderseits dies Salz unlöslich in konzentrirter Kochsalzlösung ist und kein Wasser zersetzt; ausserdem stimmen die auf chemischem Wege hergestellten blauen Alkalihalogene mit den durch Kathodenstrahlen gefärbten im Wesentlichen in ihren chemischen Eigenschaften überein, und erstere sind nachweisbar Subhalogene.

Ueber die chemischen Synthesen und Zerlegungen mit Hülfe elektrischer Schwingungen und Entladungen sind wie im Vorjahr (Jahrb. **4**. 111—116) auch in diesem Jahre eine Reihe erfolgreicher Untersuchungen angestellt worden, die zum Theil in physiologischer Beziehung grosses Interesse bieten.

Zunächst theilt E. Solvay in einer Arbeit: Die Rolle der Elektricität in den Lebenserscheinungen,[1] mit, dass es A. Slosse gelungen ist, mit Hülfe eines Berthelot'schen Ozonisators aus einer Mischung von 1 Volumen Kohlenoxyd und 2 Volumina Wasserstoff einen Zucker darzustellen. Die wässerige Lösung der im Ozonisator gebildeten Krystalle ist schwach sauer, reduzirt Fehling'sche Lösung, reduzirt Ammoniaksilbernitrat und gährt unter Bildung von Kohlensäure. Bei der Reaktion bilden sich auch Formaldehyd und Methylalkohol; Verf. nimmt an, dass der Verlauf nach folgenden Formeln stattfindet:



$$CO + H_2 = CH_2O$$
$$CO + H_2 + H_2 = CH_3OH.$$

1) Bull. Acad. roy. Belg. **35**. 547—551.

Hieraus hat sich im weiteren Verlauf der Einwirkung vermuthlich Zucker gebildet. Diesem Vorgang analog ist die Bildung der Kohlenhydrate in den Pflanzen unter der Einwirkung der Sonne. — Aus 1 Vol. CO und 2 Vol. NH_3 bildeten sich Krystalle, deren chemisches Verhalten dem des Harnstoffs sehr ähnelt, und die in Wasser leicht löslich sind.

Ueber Ozonbildung berichten W. A. Shenstone und W. T. Evans:[1] Betrachtungen über die Wirkung stiller elektrischer Entladungen auf atmosphärische Luft. Unter dem Einfluss stiller Entladungen kontrahirt sich atmosphärische Luft durch Bildung von Ozon. Man kann 80 bis 85 % des Sauerstoffs in Ozon umwandeln, unter bestimmten Bedingungen sogar bis 98 %. Lässt man jedoch die Entladungen zu lange einwirken, so bildet sich Stickstoffdioxyd und zerstört das Ozon schnell, wobei jenes selbst auch zerfällt; es stellt sich dann also das alte Volumen wieder her. Wasserdampf scheint bei der Bildung des Stickstoffdioxyds katalysatorisch zu wirken, da es die Bildung befördert. Ist einmal auch nur eine Spur von Stickstoffdioxyd vorhanden, so tritt die Ozonbildung überhaupt nicht ein.

W. G. Mixter[2] setzte seine Arbeit über Elektrosynthese, über die in Jahrb. **4**. 115 berichtet wurde, fort. Es wurde derselbe Apparat verwandt wie in der früheren Arbeit, mit dem gleichzeitig zwei Tuben mit Gasen den Entladungen ausgesetzt wurden, so dass die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen werden konnten. Tuben von verschiedener Grösse, von denen in der kleineren eine grössere Menge Knallgas umgesetzt worden musste, wenn die Verbrennungswärme einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Verbrennung ausübte, ergaben übereinstimmende Werthe. Das gebildete Wasser wurde durch Kalilauge absorbirt. Bei den Vorversuchen mit Knallgas zeigte sich zunächst, dass wenn nur eine Tube den Entladungen ausgesetzt war, die andere ihr aber sehr nahe war, auch in dieser eine theilweise Verbrennung zu Wasser stattfand, dass also schon ausserordentlich geringe elektrische Einwirkungen die Oxydation des Wasserstoffs veranlassen. Ferner zeigte sich, dass Wasserdampf in Knallgas zerlegt wird, und zwar bis zu einem Gleichgewicht, über das hinaus die umgekehrte Reaktion folglich auch nicht gehen konnte. — Folgende Tabelle enthält die Gasgemische, die den Entladungen ausgesetzt wurden, die Produkte, und die Anzahl der Moleküle, die in Reaktion getreten sind, während

1) Journ. Chem. Soc. **73**. 246—254 und Proc. Chem. Soc. 1898. 39—40.
2) Am. Journ. of science (4) **6**. 217—227.

von Knallgas 100 verschwanden, d. h. die relative Geschwindigkeit der Reaktion.

Gasgemisch	Produkt	Geschwindigkeit
$O_2 + H_2$	H_2O	100
$O_2 + NH_3$	$N_2 + H_2O + NH_4NO_2$	173
$O_2 + NH_2CH_3$	$N_2 + CO_2 + H_2O + NO_2$	229
$O_2 + (NH_2)_2CH_2$	$N_2 + NO_2 + H_2O + CO_2$	300
$O_2 + (NH_2)_3CH$	$N_2 + H_2O + CO_2$	265
N_2O	$N_2 + O$	—
$H_2 + N_2O$	$N_2 + H_2O + NO_2 + N_2O_3$	112
NO	$NO_2 + N_2O_3 + N_2$	—
$H_2 + NO$	$N + H_2O$	gering

Einige andere Gemische, wie Kohlenoxyd und Stickstoffoxyd, Cyanwasserstoff und Sauerstoff, ergaben nur ganz geringe Umsetzungen.

Eine grosse Anzahl Arbeiten über dieses Thema mit der gemeinsamen Betitelung: Chemische Wirkungen durch elektrische Effluvien (dunkle Entladungen) hat Berthelot im Anschluss an seine früheren Untersuchungen (Jahrb. **4**. 116) veröffentlicht. Er hat in diesen Fortsetzungen sich hauptsächlich mit der Aufnahme des Stickstoffs durch organische Körper beschäftigt, Reaktionen, die für die Chemie wie auch ganz besonders für die Physiologie von Interesse sind, da sie ein für die Pflanzenphysiologie wie in Folge dessen auch für die Landwirthschaft wichtiges Kapitel, die Aufnahme und Verarbeitung des Luftstickstoffs durch Pflanzen, berühren. In dem ersten Abschnitt seiner Veröffentlichung bespricht Verf. die allgemeinen Prinzipien und die Methoden[1] der von ihm angestellten Versuche. Die Versuche wurden mit gasförmigen Körpern oder mit solchen Körpern vorgenommen, die im Laufe der Versuche gasförmig wurden. Flüssige Körper kamen nur dann für die quantitative Untersuchung in Betracht, wenn sie eine grosse Dampftension besassen; wo dieselbe zu klein war (z. B. fette Oele u. s. w.), konnten nur qualitative Versuche gemacht werden, a fortiori bei festen Körpern. Wässerige oder alkoholische Lösungen sind zu den Reaktionen deshalb schlecht geeignet, weil in erster Linie das Lösungsmittel reagirt, die gelösten Substanzen dagegen mit dem sich darüber befindlichen Luftraum nicht in Berührung kommen. Die quantitativen Bestimmungen bestanden in der Ermittelung des Verhältnisses der Elemente in den entstandenen Reaktionsprodukten, sowie der Grenze der Umsetzungen.

1) Comptes Rendus **126**. 561—567.

Gewöhnlich befand sich der zu untersuchende Körper in einer engen, ringförmigen Tube und wurde 24 Stunden lang den Entladungen eines Ruhmkorff, der mit einer Leidener Flasche in Verbindung stand, ausgesetzt; Stromunterbrechung geschah durch einen Deprez-Unterbrecher. Die Energiequelle bestand in 5 Akkumulatoren, die 48 Amperestunden lieferten.

Die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten spielen eine wichtige Rolle, bis man zu einem Gleichgewicht gelangt, das sich zwischen den Gasen, Flüssigkeiten und den an den Wänden kondensirten festen Körpern ausbildet. — Der Verlauf der Reaktion erfordert ein gesondertes Studium, weil bei fortschreitender Umsetzung sich auch die Reaktionsprodukte mehr und mehr betheiligen werden. Einige Beispiele sind folgende. Die Kohlenwasserstoffe und die wenig oxydirten Verbindungen liefern zunächst Acetylen, das aber bald wieder verschwindet. Die wasserstoffreichen Verbindungen, wie Methan, liefern, mit Stickstoff vermischt, zunächst Ammoniak, das ebenfalls wieder verschwindet. Kohlensäure und Kohlenoxyd, die aus sauerstoffreichen Verbindungen entstehen, werden absorbirt; ebenso Methan. Häufig geschieht es, dass aus einem System sehr viel Gas entwickelt wird, das sich aber im Laufe der Untersuchung zu kondensirteren Verbindungen umsetzt. Setzte man flüssigen Acetaldehyd mit 13,9 ccm Stickstoff den Entladungen aus, so fand sich nach einigen Stunden 64 ccm Gas, bestehend aus 11,5 ccm CH_4, 7,3 ccm H_2, 15,2 ccm CO, 11,5 ccm CO_2, 5,1 ccm C_2H_4O-Dampf und 13,4 ccm N_2. Der Stickstoff war also nur zu 4% absorbirt, und der Aldehyd hat sich zersetzt. Nach 24stündiger Einwirkung war das Gas bis auf 8,6 ccm verschwunden, und enthielt 7,3 ccm H_2 und 1,3 N_2. Die Gase hatten also Stickstoff absorbirt und sich dabei kondensirt, ohne dass die Wasserstoffmenge sich verringert hatte. In anderen Fällen, z. B. beim Propylen, kondensirt sich das Gas zunächst zu Flüssigkeiten und entwickelt im weiteren Verlauf der Entladungen Wasserstoff.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit eine Funktion der Intensität der Entladungen ist, so muss man, um vergleichbare Resultate zu erhalten, Funken und Feuererscheinungen an den Elektroden vermeiden.

Das definitive Gleichgewicht ist abhängig von der Form der kondensirten Substanzen, ob fest oder harzig, ob gute Elektricitätsleiter, ob leicht oder schwer beweglich. Wenn die Verbindung arm an Wasserstoff ist, bleibt alles Gas absorbirt, ist sie reich, so wird ein Theil des Wasserstoffs frei. Aehnlich ist es in früher unter-

suchten Schwefel-, Selen-, Phosphor- und Arsenwasserstoffen: eine Wasserstoffverbindung von bestimmtem Wasserstoffgehalt bleibt übrig, der überflüssige Wasserstoff entweicht. Spielt der Wasserstoff in der Wasserstoffverbindung die Rolle des elektropositiven Elementes, so wird er frei, während sich die elektronegativen Bestandtheile mehr oder weniger kondensiren. Eine ähnliche Ansammlung von elektronegativen Radikalen beobachtet man übrigens bei der Bildung der Ueberschwefel-, Uebersalpeter-, Ueberkohlen-, Jodsäure und des Ozons unter dem Einfluss der Effluvien. Es sind dies fundamentale, immer wiederkehrende Erscheinungen. Wirken die Effluvien auf ternäre organische Verbindungen, so sind die Effekte komplizirter; aus den sauerstoffreichen Verbindungen bildet sich zuerst Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser, die dann wieder weitere Reaktionen eingehen. Manche Stickstoffverbindungen nehmen gerne mehr Stickstoff auf, andere sehr stickstoffreiche entwickeln denselben. Der auf diese Weise absorbirte Stickstoff ist meistens in Form von Amid-, sehr oft von Polyamidstickstoff gebunden. Azo-, Nitroso-, Nitro- oder Hydrazinverbindungen wurden nie beobachtet, ebensowenig freie Cyanwasserstoffsäure oder irgend ein Cyanhydrat, im Gegensatz zu der Cyanwasserstoffbildung durch Funkenentladung. Im Allgemeinen kann man sagen, dass zwei Reaktionsvorgänge bei der Einwirkung dunkler Entladungen immer vorherrschend sind, erstens Zersetzung unter Entwicklung von Wasserstoff und einfacher binärer Verbindungen, zweitens Polymerisation unter Bildung komplexer Verbindungen. Verf. erinnert an die Lebenserscheinungen, wo die Tendenz herrscht, die aufgenommenen Substanzen zunächst in einfache zu zerlegen, die sich dann zu den für die Ernährung nothwendigen komplizirten Verbindungen wieder vereinigen.

Die zweite Mittheilung[1] — Gasförmige Systeme; Kohlenwasserstoff und Stickstoff — behandelt die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe allein oder mit Stickstoff gemischt unter der Einwirkung der Entladungen. Methan z. B. verliert die Hälfte seines Wasserstoffs und verschwindet zu 95%. Das kondensirte Produkt hat etwa die Formel $C_{10}H_{18}$. Mit gleichem Volumen Stickstoff gemischt giebt es ein Tetramin $C_8H_{12}N_4$, welches Lakmuspapier bläut. Man kann es vielleicht auch als ein polymerisirtes Acetylenamin auffassen. Folgende tabellarische Zusammenfassung enthält die Ergebnisse der ersten Mittheilung. Die Zahlen bedeuten die angewandten resp. am Schluss der 24stündigen Entladungen übrig gebliebenen

1) Ebenda **126**. 567—575.

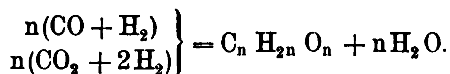
oder entwickelten Gasmengen. Die am Schlusse stehenden Formeln geben annähernd die Zusammensetzung der kondensirten Produkte wieder.

Ausgangsmaterial	Produkt
100 CH_4	105,2 H_2, 4,4 CH_4, $C_{10}H_{18}$
100 CH_4 + 100 N_2	117,7 H_2, 3,4 CH_4, 74 N_2, $C_8H_{12}N_4$
100 C_2H_6	107,8 H_2, 0,7 CH_4, $C_{10}H_{18}$
100 C_2H_6 + 100 N_2	98,2 H_2, 3 CH_4. 73,5 N_2, $C_{16}H_{32}N_4$
100 C_2H_4	25,15 H_2, 4,35 C_2H_6, $(C_8H_{14})_n$
100 C_2H_4 + 100 N_2	28,6 H_2, 0,4 C_2H_6, 62,2 N_2, $C_{16}H_{32}N_4$
100 C_2H_2	1,8 H_2, 0,8 C_2H_4, 0,08 C_2H_6, explosive Substanz
100 C_2H_2 + 100 N_2	0,0 H_2, 0,0 Kohlenwasserst., 88,6 N_2, $C_{16}H_{16}N_2$
100 C_3H_6 (Propylen)	34,2 H_2, 0,7 CH_4, $C_{15}H_{26}$
100 C_3H_6 + 100 N_2	17,8 H_2, 60,5 N_2, $C_{15}H_{28}N_4$
100 C_3H_6 (Trimethylen)	37,3 H_2, 1,4 CH_4, $C_{15}H_{26}$
100 C_3H_6 + 100 N_2	41,4 H_2, 1,6 CH_4, 61,4 N_2, $C_{15}H_{26}N_4$
100 C_3H_4	3 H_2, $(C_{15}H_{19})_2$
100 C_3H_4 + 100 N_2	82,2 N_2, $C_{15}H_{20}N_2$

Verf. schliesst aus den Versuchen: 1. Die Acetylenkohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} polymerisiren sich, ohne Wasserstoff abzugeben. 2. Die Aethylenkohlenwasserstoffe C_nH_{2n} polymerisiren sich auch, unter Verlust von Wasserstoff. Es bilden sich Stoffe $(C_nH_{2n})_m - H_2$; m ist gleich 4 oder 5 oder das Vielfache davon. Die prozentische Zusammensetzung ist ähnlich derjenigen der Camphene; ohne Zweifel sind sie cyklische Kohlenwasserstoffe. 3. Die Methankohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} verlieren 2 Atome Wasserstoff pro Molekül. Die kondensirten Produkte scheinen dieselben zu sein wie bei den Aethylenkohlenwassserstoffen. 4. Alle Kohlenwasserstoffe binden Stickstoff zu vermuthlich cyklischen Polyaminen. 5. Die Polyamine scheinen bei den Aethylen- und Methanverbindungen Tetramine, bei den Acetylenverbindungen Diamine zu sein. Alle dafür gegebenen Formeln sind natürlich empirisch, und ist es nicht möglich gewesen, Konstitutionsformeln aufzufinden.

Die dritte Mittheilung[1] behandelt gasförmige Systeme von Kohlenstoffsauerstoffverbindungen mit Wasserstoff und Stickstoff. Für diese und die folgenden Mittheilungen muss wegen der Einzelheiten auf das Original verwiesen werden und sollen nur die vom Verf. gebrachten Zusammenfassungen wiedergegeben werden. 1. Kohlenoxyd und Kohlensäure mit überschüssigem Wasserstoff kondensiren sich zu Kohlehydraten

1) Ebenda **126**. 609—616.



$$\left.\begin{matrix} n(CO + H_2) \\ n(CO_2 + 2H_2) \end{matrix}\right\} = C_n H_{2n} O_n + nH_2O.$$

Diese Reaktionen erinnern an die physiologischen Pflanzenreaktionen, bei denen durch Absorption von Kohlensäure und Wasser Kohlenhydrate gebildet werden, sowie an die pyrogenen Reaktionen, wo z. B. bei der trockenen Destillation ameisensaurer Salze CH_2O entsteht. 2. Bei mangelndem Wasserstoff entstehen kondensirte sauerstoffreiche Verbindungen. 3. In einem Gemisch von CO, CO_2, H_2 und N_2 entstehen stickstoffreiche Verbindungen der Formel



$$(COH_3N)_n \text{ oder } (COH_3N)_n + mH_2O,$$

die mit der Cyanwasserstoffsäure und ihren Hydraten, speziell der Harnstoff- und Xanthinreihe korrespondiren. Sind die Kohlenoxyde im Ueberschuss, so schliessen sich die Kondensationsprodukte an dieselben Reihen an, wie auch an die der Parabansäure. 4. Entsteht bei Einwirkung der Effluvien Wasser, was besonders bei den Mischungen mit Kohlensäure geschieht, so entsteht Ammoniumnitrit, das normale Produkt der Stickstoffbindung an die Elemente des Wassers.

Die vierte Mittheilung[1] beschäftigt sich mit Mischungen von Alkoholen oder Aethern mit Stickstoff, und zwar Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl- und Allylalkohol, Phenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Resorcin, Pyrogallol, Glycol-, Dimethyl- und Diäthyläther. Die Resultate sind: 1. Alle Alkohole binden Stickstoff und bilden amidartige Körper. 2. Die Bindung ist bei den Fettalkoholen, $C_n H_{2n+2}O$, mit Verlust von Wasserstoff verbunden, zwei Atome für Aethyl- und Propylalkohol, ein Atom für Methylalkohol, Allylalkohol verliert kein Wasserstoff. 3. Die Phenole binden Stickstoff in verschiedenen Geschwindigkeiten und Verhältnissen, je nach Konstitution und Werthigkeit. 4. Die Phenole verlieren keinen Wasserstoff, ebensowenig wie die Benzolkohlenwasserstoffe. Beachtenswerth ist dies für Hydrochinon, das sonst leicht zwei Atome Wasserstoff abgiebt. 5. Ein Molekül der Alkohole der Fettreihe ersetzt zwei Atome Wasserstoff durch ein Atom Stickstoff. Es muss also nach 2. ein Atom Stickstoff von zwei Atomen Methylalkohol und von einem Molekül Aethyl- und Propylalkohol gebunden werden. Allylalkohol, der kein Wasser verliert, muss also zwei Atome Stickstoff auf drei Moleküle binden. 6. Diese Beziehungen sind vergleichbar mit der Bindung des Stickstoffs durch diejenigen Kohlenwasserstoffe, aus denen die Alkohole hergeleitet sind. 7. Isomere Verbindungen binden in gleicher Menge Stickstoff, z. B. Propyl- und Isopropylalkohol, Propylen und Trimethylen. Zwei-

---

1) Ebenda 126. 616—627.

atomige Phenole zeigen dagegen grosse Verschiedenheiten. 8. Es existiren augenscheinlich Beziehungen zwischen dem Wasserstoffverlust und der Stickstoffbindung bei den Kohlenwasserstoffen und gesättigten Alkoholen, so dass man versucht ist, die Wasserstoffverbindungen als Aldehydderivate zu betrachten.

Fünfte Mittheilung.[1] Behandelt werden die Gemische von Stickstoff und den Aldehyden: Acetaldehyd, Propylaldehyd, Aceton, Methylal, Aldol, Paraldehyd, Trioxymethylen, Formaldehyd, Kampfer, Benzaldehyd, Benzoin, Zimmtaldehyd, Salicylaldehyd, Furfurol, Chinon, Glucose, Cellulose und Humussubstanzen. Resultate: 1. Alle Aldehyde binden Stickstoff unter Bildung kondensirter Produkte, Amide und Amine, von der Reihe der Ammoniak-Aldehyd-Derivate, besonders Glycosine, Glyoxaline und wasserstoffarme Polyamine. Die Reaktionsgeschwindigkeiten wie auch die Mengen des aufgenommenen Stickstoffs sind sehr verschieden. 2. Bei der Stickstoffbindung entweicht weniger Wasserstoff als bei den Kohlenwasserstoffen und Alkoholen. Die Aldehyde der Benzol- und der Kampferreihe entwickeln fast keinen Wasserstoff. Bei den Aldehydäthern wächst die Wasserstoffabgabe, wahrscheinlich weil Alkohole entstehen. 3. Isomere Verbindungen, wie Aceton und Propyladehyd binden fast gleiche Mengen Stickstoff, Aceton vielleicht etwas mehr. Die Polymeren sind für quantitative Untersuchungen zu wenig flüchtig, doch fällt die Menge des absorbirten Stickstoffs mit dem Wachsen des Molekulargewichtes. 4. Der Zusammenhang des gebundenen Stickstoffs mit der Formel des bindenden Aldehyds lässt sich nur angenähert feststellen. Ein Molekül Acetaldehyd bindet nicht ganz ein Atom Stickstoff, Propylaldehyd und Aceton dreimal so viel. Die Analogie mit den Kohlenwasserstoffen und Alkoholen in dieser Beziehung legt den Schluss nahe, dass der Acetaldehyd sich wie ein Methanderivat verhält; vielleicht zerfällt er vor der Bindung des Stickstoffs in Methan und Kohlenoxyd. Aus dem Grunde, dass, wie oben erwähnt, die Stickstoffbindung mit dem Wachsen des Molekulargewichts in der Reihe der Polymeren abnimmt, erklärt sich auch die schwache Stickstoffbindung durch die Kohlenhydrate, und die fast verschwindende der Humussubstanzen. Je einfacher das Molekül, desto mehr Stickstoff bindet es.

In der sechsten Mittheilung[2] wird der Stickstoff unter dem Einfluss der Effluvien mit den organischen Säuren zur Verbin-

1) Ebenda **126**. 671—680.
2) Ebenda **126**. 681—691.

dung gebracht und zwar mit Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Crotonsäure, Benzoësäure, Bernsteinsäure, Maleïnsäure, Fumarsäure, o-Phtalsäure, Kampfersäure, Glycollsäure, Milchsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, o-, m-, p-Oxybenzoësäuren, Pyruvinsäure, Lävulinsäure, Dihydracetsäure, sowie mit Ameisensäuremethylester, Essigsäuremethylester, Acetessigester und Olivenöl. Resultate: 1. Die Säuren binden Stickstoff. 2. Bei der Reaktion findet keine Wasserstoffentwicklung statt. Der vorhandene Sauerstoff bindet den Wasserstoff zumeist zu Wasser, wie es schon bei den Aldehyden der Fall war. 3. Zwei Moleküle Säure binden drei Moleküle Stickstoff bei der Essig- und Propionsäure, bei denen allein die Grenze der Bindung bestimmt wurde. Die Bindung geschieht in zwei getrennten Reaktionen; in der einen wird der Stickstoff von der Kohlenverbindung addirt, in der andern bildet er mit dem entstandenen Wasser Ammoniumnitrit. Die Ameisensäure dagegen zerfällt schon vor der Stickstoffaddition und letztere geht sehr langsam vor sich. Die verschiedenen ein- und zweibasischen Säuren addiren den Stickstoff mit sehr verschiedener Geschwindigkeit je nach Konstitution und physikalischer Beschaffenheit. Nur bei Fumarsäure konnte keine Addition bemerkt werden, tritt vielleicht überhaupt nicht ein. 4. Allgemein verändert sich der Gehalt des Sauerstoffs in festen oder flüssigen Verbindungen nicht (zuweilen bleibt er als Wasser), d. h. CO und CO_2 wird nicht gebildet; Ameisensäure, Maleïnsäure und Pyrivinsäure bilden eine Ausnahme und entwickeln CO, Glycolsäure CO_2. 5. Ameisenester binden im Gegensatz zu Ameisensäure Stickstoff unter Entwicklung von CO und CO_2, ebenso Methylessigester. 6. Isomere verhalten sich zum Theil verschieden. Fumarsäure bindet den Stickstoff nicht, wohl aber die isomere Maleïnsäure. Auch die drei Oxybenzoësäuren wie ferner Salicylaldehyd und Benzoësäure verhalten sich verschieden.

Die siebente Mittheilung[1] enthält Beobachtungen über die Wirkung der dunklen Entladungen auf flüssige Dielektrika. Es wurden Alkohol, Terpentinöl und Olivenöl untersucht, die ja als absolute Nichtleiter der Elektricität vollkommene Dielektrika sind. Funkenbildung wurde vermieden, da dieselbe mit der gleichzeitigen Temperaturerhöhung die Erscheinungen komplizirt. Die Zuleitung zu den Wänden des ringförmigen Reaktionsgefässes geschah durch verdünnte Schwefelsäure, so dass nur sehr geringe Elektricitäts-

1) Ebenda 126. 691—694.

mengen die zu untersuchenden Flüssigkeiten durchfliessen. Die Flüssigkeiten füllten den Ring ganz, ohne einen Luftraum zu lassen. 1. Die Tuben leuchteten, wie die Enladungen durch Terpentin gingen. Gas wurde nicht entwickelt, auch war nur schwache Wärmeentwicklung vorhanden. Nach dem Versuch zeigten sich 97 % des Terpentins unverändert, 3 % waren in das polymere Diterebenthen übergegangen. Ein Kontrollversuch mit Erwärmung ohne Effluvien ergab nur 1 % Diterebenthen. 2. Olivenöl giebt einen schwarzen Körper, der unlöslich in Aether, in Olivenöl und allen Lösungsmitteln ist, und ein polymeres Kondensationsprodukt darstellt. Eine ähnliche Masse, weiss und gelatinös, entsteht bei Gegenwart von Stickstoff. 3. Absoluter Alkohol widerstand zunächst den Entladungen. Nach mehreren Stunden erst entstand aus 10 ccm Alkohol 34 ccm Gas, 30,1 H_2 und 3,9 C_2H_6. Die zurückbleibende Flüssigkeit reduzirte schwach Silberammoniumacetat, und liess sich spurenweise Aldehyd, sowie ein öliger gelblicher Körper, der ebenfalls reduzirende Wirkung zeigte, nachweisen. Wegen der geringen Ausbeute — in 24 Stunden war nur 1 % Alkohol chemisch verändert — konnte das Oel nicht genauer untersucht werden. — Organische Flüssigkeiten gaben also zwar auch Polymerisationen und Wasserstoffentwicklung, aber sehr langsam, weil sie zu wenig beweglich sind.

Die achte Mittheilung[1] endlich behandelt die Wirkungen der dunklen Entladungen auf Stickstoffverbindungen bei Gegenwart von Stickstoff. Untersucht wurden: Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Aethylamin, Propylamin, Isopropylamin, Allylamin, Anilin, Methylanilin, Benzylamin, Toluidin, Pyridin, Piperidin, Aethylendiamin, Propylendiamin, Phenylendiamin, Benzidin, Nikotin, Acetamid, Glycollamin, Sulfocarbamid, Acetonitril, Benzonitril, Tolunitril, Benzylcyanid, Aldoxim, Phenylhydracin, Nitromethan, Nitroäthan, Nitrobenzol, Pyrrol, Indol, Indigotin, Azobenzol und Albumin. Resultate: 1. Die meisten organischen Stickstoffverbindungen addiren eine weitere Menge Stickstoff, z. B. Amide, Nitrile, Oxime u. s. w., um Polyamide, Polyamine und andere kondensirte Derivate zu bilden. Auch das hochmolekulare Albumin absorbirt Stickstoff, was vom Standpunkte der Physiologie besonders interessant ist. Aethylamin, Allylamin, Phenylhydracin, sowie die Aethylen- und Propylendiamine addiren weder noch entwickeln Stickstoff. Methylamin und Nitro-

1) Ebenda **126**. 775—793.

methan verlieren dagegen Stickstoff, weil sie nur ein Kohlenstoffatom haben. Diamine verlieren wenig oder gar keinen, Aethylen- und Propylendiamin entwickeln dagegen Stickstoff, theils als freien Stickstoff, theils als Ammoniak. 2. Die Stickstoffverbindungen der Fettreihe verlieren Wassertoff während der Stickstoffbindung und zwar ebensoviel, wie die verwandten Kohlenwasserstoffe und Alkohole. Sie bilden Kondensationsprodukte von einander ähnlichen Formeln, die um so mehr cyklischen Charakter tragen, je kohlenstoffreicher die Ausgangsverbindungen waren. Sauerstoffreiche Verbindungen, wie Nitroäthan, Glycolamin und die sauerstoffreichen Säuren machen hierin eine Ausnahme. Verbindungen der Benzolreihe verlieren keinen Wasserstoff. Ebensowenig Pyridin, während Piperidin seinen Ueberschuss an Wasserstoff verliert. 3. Vergleicht man die Polyamine, die aus einer Reihe gleichen Kohlenstoffgehaltes entstehen, z. B. aus Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Basen u. s. w., so finden sich interessante Beziehungen, die aus folgender Tabelle zu ersehen sind. Die gegebenen Formeln der Aminderivate, die aus den an der Spitze der Kolumne stehenden Verbindungen entstanden sind, sind nicht rationell, sie sind alle auf 4 Atome Stickstoff bezogen, um das Atomverhältniss in diesen Polyaminen zu zeigen.

	Kohlenwasserstoff	Alkohol	Basen, primäre, sekundäre und tertiäre	
Methanreihe .	$C_8H_{12}N_4$	$C_8H_{16}N_4 + 4H_2O$	$C_6H_{12}N_4$	
			Primärbasen	Diamin
Aethanreihe .	$C_{16}H_{32}N_4$	$C_8H_8N_4 + 4H_2O$	$C_4H_{16}N_4$	$C_4H_{12}N_4$
Propanreihe .	$C_{15}H_{28}N_4$	$C_{12}H_{16}N_4 + 4H_2O$	$C_9H_{18}N_4$	$C_6H_{16}N_4$
Allylreihe . .	$C_{30}H_{40}N_4$	$C_{18}H_{20}N_4 + 6H_2O$	$C_{12}H_{20}N_4$	—

Daraus ergiebt sich: Für dasselbe Gewicht des Stickstoffs wird die Kondensation des Kohlenstoffs, verglichen bei derselben Anzahl Kohlenstoffatome des Ausgangsmaterials, grösser, wenn man von dem Derivat des Kohlenwasserstoffs zu dem des Alkohols (abgesehen von der Methanreihe) und weiter zu dem der Primärbase (hier abgesehen von der Aethanreihe) übergeht. Die Kondensation ist verdoppelt bei den Diaminen gegenüber den Monoaminen. — Im Ferneren spricht Verf. über die Beziehungen der Isomeren zu einander, und über diejenigen Zwischenverbindungen, die den Stickstoff ohne Wasserstoffentwicklung binden. Die Stickstoffderivate können aus dem Ausgangsmaterial nicht durch einfachen Ersatz des Wasserstoffs mittels NH_2 oder NH oder N hervorgehen.

Ueber die Zersetzung einiger Stoffe unter dem Einfluss elektrischer Schwingungen berichtet A. v. Hemptinne.[1] Verf. setzte gasförmige Substanzen (Alkohole etc.) dem Einfluss der Schwingungen aus und bestimmte maassanalytisch die Produkte. Dieselben waren z. B. nach zweistündiger Einwirkung schwacher elektrischer Oscillationen auf Methylalkohol unter 15 mm Druck: Unzerlegter Alkohol 2%, CO_2 4,2%, CO 30,4%, H_2 30,5%, CH_4 und einige andere Kohlenwasserstoffe 32,9%. Aehnliches Resultat ergaben 10 Minuten lang einwirkende stärkere Schwingungen. Aethylalkohol ergab dasselbe, jedoch C_2H_6 und CH_4 statt nur Methan, und bei den anderen Alkoholen verliefen die Reaktionen analog. Verf. meint, dass die Moleküle zunächst in Kohlenwasserstoff und Sauerstoff zerfallen nach der Formel $CH_3OH = CH_4 + O$, und der frei gewordene Sauerstoff auf das Methan wirkt. Je höher molekular die Alkohole werden, desto weniger CO_2 wird gebildet. Ferner wurden untersucht Aceton, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Acetaldehyd, Paraldehyd, Methylacetat und Aethylformiat. Letztere beiden Isomere zerfielen in gleicher Weise. Verf. schliesst aus den Versuchen, dass die chemische Konstitutionsformel keinen unzweideutigen Aufschluss über die Art giebt, wo sich die stärksten Anziehungskräfte — im mechanischen Sinn — in der Molekel bethätigen. — Auch flüssige und feste Körper zersetzten sich unter dem Einfluss der elektrischen Schwingungen.

Einige gelegentliche Beobachtungen über Anwendungen des elektrischen Lichtbogens berichtete P. Bredig.[2] Lässt man elektrische Funken unter Petroleum durchschlagen, so schäumt die Flüssigkeit und die dabei gesammelten Gase enthalten reichliche Mengen schwerer Kohlenwasserstoffe (30%) und brennen mit sehr hellem Licht im Vergleich zu Steinkohlengas. Es handelt sich wahrscheinlich um eine trockene Destillation. Manche andere organische Flüssigkeiten liefern auf gleichem Wege ebenfalls viel Gas und verharzen wenig, wie Aether, Amylalkohol, Glycerin, Aethylalkohol, Aceton und Methylalkohol; andere, wie Benzol, Schwefelkohlenstoff, Anilin, Benzylchlorid verharzen schnell. Kohlenlichtbogen unter Petroleum liefert etwas Acetylen (6—8%). Bei dieser Gelegenheit beobachtete Verf. eine starke Zerstäubung der Elektroden, und zwar in so feinem Zustande, dass die Suspension der Metalltheilchen in Wasser sich wochenlang nicht klärt. Platin giebt dabei ein sehr fein vertheiltes katalytisch stark wirkendes Mohr.

1) Zeitschr. physikal. Chemie **25**. 284—299.
2) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**. 514—515.

Im Anschluss hieran theilt Lepsius[1] mit, dass durch Einwirkung elektrisch glühender Kohlen auf Schwefelkohlenstoff Gase entstehen, unter denen sich wahrscheinlich das lange gesuchte Kohlenstoffmonosulfid (CS) befindet.

Eine sehr interessante Notiz: Beitrag zur chemischen Wirkung des Magnetismus, ist von E. Jahn[2] veröffentlicht worden. Verf. versuchte zunächst ohne Erfolg eine Einwirkung eines Stabmagneten auf eine unangefeuchtete Trockenplatte zu finden; als er jedoch die Platte mit Entwicklungsflüssigkeit, bei späteren Versuchen auch mit reinem Wasser anfeuchtete, fanden sich schwarze Stellen, d. h. das Bromsilber war unter dem Einfluss des Magnetismus reduzirt worden. Die Platten wurden nun zum Theil befeuchtet, sodann wurde der Magnet (Nord- und Südpol verhielten sich gleich) einige Minuten auf die Glasseite der Platte gestellt, die Platte gewaschen, entwickelt und fixirt; es zeigte sich, dass nur die befeuchtete Stelle reduzirt war. Es konnten so Buchstaben, die aus Filtrirpapier geschnitten und feucht auf die empfindliche Seite gelegt wurden, durch Einwirkung des Stabmagneten scharf (noch schärfer durch Einwirkung eines Elektromagneten) auf der Platte abgezeichnet werden, wie die der Notiz beigegebenen Figuren sehen lassen. Stäbe von weichem Eisen zeigten diese Erscheinungen nicht.

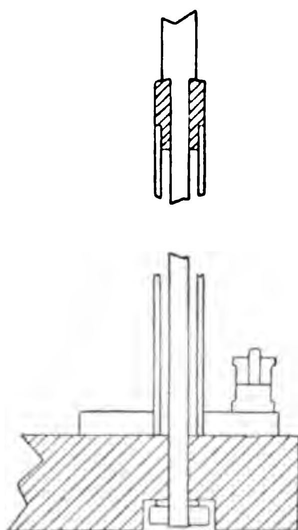
Elektroanalyse.

(Bearbeitet von F. W. Küster in Breslau.)

Marshall macht den bisherigen elektrolytischen Stativen, bei denen die Halter für die Elektroden auf nichtleitenden Stangen angebracht sind, den Vorwurf, dass durch die Drähte, welche diesen Haltern zugeführt werden müssen, leicht die Elektroden umgeworfen werden können. Um also diese Drähte aus dem Wege zu räumen, konstruirt Marshall[3] die Stangen aus leitenden Substanzen, und zwar benutzt er eine massive Stange, welche er mit einem Rohre ebenfalls aus Metall umgiebt, beide, die Stange und das Rohr, sind voneinander isolirt. Er schraubt nun den Halter für die untere Elektrode, also z. B. für die Platinschale, auf das Rohr. Dieses ist

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 4. 522.
2) Elektrochem. Zeitschr. 5. 177—180; zwei Tafeln mit Photographien.
3) Journ. of Soc. of Chem. Ind. 17. 227 (1898).

kürzer wie die Stange, welche also oben aus dem Rohre hervorragt, so lässt sich auf das obere Ende der Stange der Halter für die obere Elektrode schrauben. Aus nebenstehender Fig. 23 ist die übrige Anordnung ohne Weiteres ersichtlich. Die Drähte lassen sich doch übrigens auch an den gewöhnlichen Stativen so anordnen, dass sie nicht hindern.


Fig. 23.

Auch Hough[1] hat ein Stativ für elektroanalytische Arbeiten beschrieben. Es ist dazu bestimmt, mehrere Apparate gleichzeitig mit Strom zu versorgen, seien diese Apparate nun Bechergläser mit eingesetzten Elektroden oder Platinschalen. Die ganze Anordnung besitzt aber so wenig Bemerkenswerthes, dass wir von einer näheren Beschreibung absehen können.

Eine sehr einfache und bequeme Vorrichtung zum Schalten der Elemente bei elektroanalytischen Einrichtungen ist von O. Lohse[2] konstruirt worden. Dieselbe besteht aus drei parallelen Schienen, deren mittelste durchbrochen und in doppelt so viel Klötze geteilt ist, als die Zahl der Elemente beträgt. Die einzelnen Klötze und Schienen sind untereinander isolirt. Jeder Klotz ist durch isolirte Leitung mit einem Pole eines Elementes verbunden, und zwar in der Weise, wie es die Zahlen der beistehenden Fig. 24 erkennen lassen. Die äusseren Schienen dienen zum Weiterleiten des Stromes zur Benutzungsstelle. Die Schaltung geschieht in bekannter Weise durch Metallstöpsel. Wie aus der Figur zu entnehmen, kann man die Elemente alle hintereinander oder nebeneinander oder auch in Gruppen schalten.

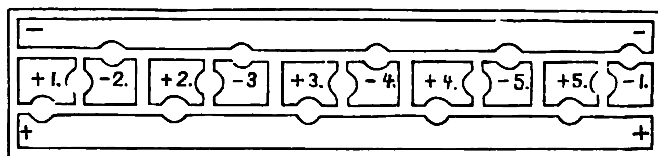


Fig. 24.

1) Journ. of Am. Chem. Soc. **20**. 268 (1898).
2) Chem. Ztg. 1898, 158.

G. J. Hough[1] schlägt Aluminium als Kathode für analytische Zwecke vor. Doch ist der Gebrauch insofern beschränkt, als Al in Sulfaten und Chloriden angegriffen wird, nicht aber z. B. in Cyanidlösungen. Die Genauigkeit soll durch das geringe Gewicht der Elektrode und demgemässe genauere Wägung des Metallniederschlages erhöht werden. (?)

H. Paweck[2] hat sich mit der Elektroanalyse des Zinks beschäftigt. Um das lästige Verkupfern oder Versilbern der Platinschalen zu vermeiden, wendete er zunächst amalgamirte Zink- oder Kupferbleche an, jedoch ergab die Elektrolyse in saurer Lösung stets etwas zu wenig Zink, wohl deshalb, weil sich das Metall am Rande der Scheiben als leicht abfallendes Pulver absetzte. Sehr gute Resultate wurden jedoch erhalten, als elektrolytisch amalgamirte Kathoden aus Messingdraht zur Anwendung gelangten. Der Elektrolyt, 200 ccm, enthielt das Zink als Sulfat, ausserdem 7 bis 9 g Seignettesalz und 5 bis 9 g Natrium- oder Kaliumhydroxyd. Die Badspannung beträgt 2,9 bis 3,6 Volt, die Stromstärke 0,1 bis 0,5 Ampère. Als Anode diente Platin. Wenn nach 3 bis 4 Stunden die Analyse beendet ist, was man am Ausbleiben der Schwefelwasserstoffreaktion erkennt, wird die Elektrode rasch herausgenommen, in Wasser getaucht, mit Alkohol und Aether abgespritzt und in gelinder Wärme getrocknet. Zur Entfernung des Zinkes von der Elektrode taucht man dieselbe bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung in fast konzentrirte Salzsäure, wäscht mit Wasser, Alkohol und Aether, trocknet und hebt im Exsiccator auf.

Weiterhin gelang es nun auch, das Zink auf nichtamalgamirten Elektroden aus Messingdrahtnetz quantitativ niederzuschlagen, und zwar in sehr schöner Form, so dass es polirt werden konnte. Zum Elektrolyten, der das Zink als Sulfat enthielt, wurden noch 14 g Kalium- oder Natriumsulfat und 3 Tropfen konzentrirte Schwefelsäure gesetzt. Die Elektrodenspannung beträgt 3,6 Volt und der Strom wird gleichzeitig mit dem Einsetzen der Elektrode geschlossen.

E. Rimbach[3] prüfte das von Beilstein und Javein vorgeschlagene und verschiedentlich einer absprechenden Kritik unterzogene Verfahren, Cadmium aus cyankaliumhaltigen Lösungen abzuscheiden. — Das auf 150 bis 200 ccm verdünnte, neutrale Cadmiumsalz (Sulfat oder Chlorid) wird mit Cyankalium von 98 % im Ueber-

---

1) Journ. Am. Chem. Soc. **20**. 302, 303 (1898)
2) Z. f. Elektrochemie 1898, 221—224.
3) Z. f. anal. Ch. **37**. 284—290 (1898).

schuss (ca. 3 g) bei Zimmertemperatur mit der Stromdichte = 0,02 bis 0,04 $\frac{\text{Amp.}}{\text{qdm}}$ und 3 bis 3,3 Volt 12 bis 16 Stunden lang elektrolysirt. Versuche mit cadmiumhaltigen Doppelsalzen ergaben recht gute Werthe (grösster Fehler unter 9 Versuchen 0,4 %). Das Ende der Reaktion kann man an dem Braunwerden der Lösung (Zersetzungsprodukte des CNK) erkennen.

In einer etwas stärkeren KCN-Lösung (ca. 5 g) lässt sich eine Trennung von Cu und Cd erreichen, ebenfalls mit 0,02 bis 0,04 $\frac{\text{Amp.}}{\text{qdm}}$; Kupfer fällt nicht mit aus. Hat man die zu untersuchende Legirung als Nitrate in Lösung, so muss man eine grössere Stromdichte $\left(0,4 \frac{\text{Amp.}}{\text{qdm}}\right)$ anwenden, wobei dann allerdings schwer zu entfernende Zersetzungsprodukte des CNK dem Metall leicht anhaften. Es sind deshalb für genaue Messungen die Nitrate zunächst in Chloride umzuwandeln.

Durch Zusatz von Chlorammonium zu einer Magnesium-Cadmium-Lösung kann man mit 0,02 bis 0,05 $\frac{\text{Amp.}}{\text{qdm}}$ das Cd völlig magnesiumfrei niederschlagen.

Heidenreich hatte bestritten, dass man Uran aus essigsaurer Lösung elektrolytisch quantitativ abscheiden könne.[1] E. F. Smith und D. L. Wallace[2] halten aber ihre entgegengesetzte Behauptung aufrecht. Werden 0,1185 U_3O_8 in 50 ccm Wasser gelöst und mit ½ ccm Eisessig versetzt, so schlägt ein Strom von $N-D = 0{,}18$ Amp. (3 Volt) bei 70° in 6 Stunden alles Uran nieder, so dass die Analyse gut stimmt. — Auch die Angaben Heidenreich's über die Elektroanalyse des Cadmiums[3] erklären die Autoren als unrichtig. 0,1656 g Cd in 100 ccm Wasser unter Zusatz von 1½ ccm Phosphorsäure (V.G. = 1,347) und von überschüssigem (?) Dinatriumphosphat wurde bei 50° mit einem Strome von $N-D = 0{,}06$ Amp. (3 Volt) 4 Stunden lang elektrolysirt. Dann wirkte noch 3 Stunden lang ein Strom von 0,35 Amp. (7 Volt) ein, worauf das Cadmium quantitativ gefällt war, so dass nach dem Auswaschen ohne Stromunterbrechung die Analyse gut stimmte.

Mit der elektrolytischen Bestimmung von Zinn in Zinnerzen haben sich Campbell und Champion[4] beschäftigt. Bei den

1) Siehe dieses Jahrbuch **3**. 66.
2) J. Am. Ch. Soc. **20**. 279—281.
3) l. c. S. 65.
4) Industries an Iron. **25**. 267.

gegenwärtig gebräuchlichen Methoden zur Zinnabscheidung aus den Zinnerzen zersetzt man letztere durch Schmelzen mit Soda und Schwefel, wodurch sulfozinnsaures Natrium entsteht, aus dem das Zinn entweder durch Fällung als Sulfid (das durch Glühen in Oxyd übergeführt wird) oder elektrolytisch durch Fällung aus der Lösung des Sulfids in Ammoniumsulfid oder -oxalat niedergeschlagen wird. Eine Schwierigkeit bei dem ersten von Rose angegebenen Verfahren liegt darin, dass durch Auswaschen die Na-Salze aus dem Sulfid schlecht zu entfernen sind, und dass das Oxyd durch Kieselsäure verunreinigt ist.

Die elektrolytische Abscheidung des Zinns aus seiner Lösung in $(NH_4)_2S$ scheint auch kein befriedigendes Resultat zu liefern, denn auch bei gänzlicher Abscheidung des Zinns wird stets Schwefel mit niedergeschlagen. Dagegen lässt sich das Zinn leicht mit bestem Erfolg aus seiner Bioxalatlösung niederschlagen. Die im Folgenden angegebene Methode betrifft die glatte Umwandlung des Sulfostannats in das Doppeloxalat. Classen giebt in seinem Verfahren zur Umwandlung des SnS_3Na_2 an, dass die Lösung zuerst mit SO_4H_2 angesäuert und dann das Sn mit H_2O_2 zu Metazinnsäure oxydirt werden muss. Diese wird abfiltrirt und zur Ueberführung in das elektrolysirbare Doppeloxalat mit einer Lösung von $C_2O_4NH_4H$ und Oxalsäure aufgenommen.

Um das Fällen und Wiederauflösen des Zinns zu umgehen, wurde mit gutem Resultat folgende Modifikation vorgenommen. Man mischt 1 g des feingepulverten Erzes mit 5 bis 6 g eines Gemenges aus gleichen Theilen trockenen Schwefels und Natriumkarbonats und bringt die Mischung in einen bedeckten Porzellantiegel, der in einen grösseren, ebenfalls bedeckten Porzellantiegel gestellt wird, um Oxydation des Sulfids während des Glühens zu verhüten. Die Tiegel werden in ein Dreieck eingesetzt und mit einem unten offenen hessischen oder Thontiegel umgeben, der die Hitze zusammenhält und gleichmässig vertheilt. Während einer Stunde werden die Tiegel mit einem guten Brenner (Detroit- oder Fletcherbrenner) auf volle Rothglut erhitzt. Nach dem Erkalten laugt man den inneren Tiegel in einem Becherglas von 40 bis 50 ccm heissen Wassers aus. Wenn die Schmelze vollständig zergangen ist, entfernt man den Tiegel und filtrirt die fast alles Zinn als Sulfostannat enthaltende Lösung von ungelöstem Oxyd und Sulfid ab. Der unlösliche Rückstand wird mit heissem Wasser gewaschen und, da er noch etwas Zinn enthält, nochmals mit Soda und Schwefel geschmolzen. Die Schmelze wird wie vorhin behandelt und die beiden Lösungen des Natriumsalzes

vereinigt, welche mit HCl schwach angesäuert werden. Hierdurch fällt unlösliches Sulfid aus; die Flüssigkeit wird zur Entfernung des H_2S auf ein Volumen von 70 bis 80 ccm eingedampft. Zur heissen Lösung fügt man noch 10 ccm HCl (spez. Gewicht 1,20) und trägt allmählich Natriumsuperoxyd ein, bis das Sulfid in das Chlorid übergegangen und die Lösung klar geworden ist (abgesehen von geringen Mengen S, die nach kurzem Kochen zusammenballen und abfiltrirt werden können). Die Oxydation des Sulfids zum Chlorid tritt leicht ein und findet schon durch 2 bis 3 g Na_2O_2 statt. Nach dem Abfiltriren des Schwefels giesst man die Lösung in eine grosse gewogene Platinschale und wäscht gründlich mit wenig heissem Wasser nach; dann giebt man NH_3, bis ein schwacher Niederschlag bestehen bleibt, und schliesslich 50 ccm einer zehnprozentigen Lösung von saurem Ammoniumoxalat zu. Aus dieser klaren Lösung lässt sich das Zinn leicht elektrolytisch abscheiden.

Dieses geschieht am besten mit einer Stromdichte $ND_{100} =$ 0,1 Ampère bei einer Spannung von 4 Volt (zwei Akkumulatoren mit geeigneten Widerständen). Setzt man abends den Apparat in Thätigkeit, so ist am folgenden Morgen das Zinn vollständig als blankes, anhaftendes Metall auf der Schale niedergeschlagen. Bei 8 Volt Spannung war der Niederschlag krystallinisch und weniger adhärent. Man wäscht das Zinn erst mit Wasser, dann mit Alkohol, lässt ablaufen und trocknet bei 80 bis 90° C. Etwa anhaftende Krystalle von Ammoniumoxalat lassen sich mit warmem Wasser leicht entfernen. Nach dem Wiegen wird die Zinnschicht mit warmer HCl abgelöst und die Schale zurückgewogen.

Bei derartigen Metallabscheidungen empfiehlt es sich, gleichzeitig eine Kontrollanalyse anzufertigen und Platinschalen von fast gleicher Grösse zu benutzen, um nach Möglichkeit atmosphärische Einflüsse bei der Wägung zu kompensiren.

A. Bock[1] schlug die partielle Anwendung des elektrischen Stromes beim Goldprobirverfahren vor. Bei der Goldprobe hält das Gold bei der Scheidung mit Salpetersäure — auch bei mehrfachem Nachkochen mit Säure vom spezifischen Gewicht 1,3 — hartnäckig geringe Mengen von metallischen Verunreinigungen, besonders von Silber, zurück. Dieselben lassen sich mit Leichtigkeit entfernen, wenn man das Goldröllchen nach der Scheidung in einer mit dem positiven Pole einer Elektricitätsquelle verbundenen Platinschale unter verdünnter Salpetersäure von circa 5% (1 Vol. Säure

1) Chem. Ztg. 1898, Bd. 22. 358.

vom spezifischen Gewicht 1,2 und 6 Vol. Wasser) einem elektrischen Strome aussetzt, der in seiner Stärke dem gewöhnlich bei der Kupferbestimmung benutzten gleich ist. Dadurch werden im Verlaufe von 10 Minuten alle zurückgehaltenen fremden Metalle (ausser Blei) dem Goldröllchen entzogen und gehen in Lösung, bezw. schlagen sich auf der Kathode nieder. Die benutzte Salpetersäure muss sehr verdünnt sein, da sonst (z. B. bei Anwendung einer Säure vom spezifischen Gewicht 1,2) bei der Elektrolyse in Folge zu starker Sauerstoffentwicklung an der Anode eine mechanische Loslösung von Goldtheilchen erfolgt, welche in Form eines feinen Pulvers in der Flüssigkeit suspendirt bleiben. Zur Entfernung des Bleies sollen die Goldröllchen nach dem Waschen in Berührung mit der Kathode eines frischen Salpetersäurebades gebracht werden.

Elektrolytische Trennungen durch Abstufung der elektromotorischen Kraft — Methoden, welche unstreitig zu den elegantesten der ganzen analytischen Chemie gehören — sind bislang nur bei Metallen durchgeführt worden. H. Specketer[1] hat nun auf Anregung von Nernst hin gezeigt, dass sich derartige Trennungen auch bei Metalloiden ausführen lassen. Zunächst wurde eine Methode zur Trennung von Chloriden, Bromiden und Jodiden ausgearbeitet. Das Salzgemisch wird in normaler Schwefelsäure gelöst und mit steigender Spannung unter Sauerstoffabschluss — Durchleiten von Wasserstoff — zwischen einer Kathode aus Platinblech und einer Anode aus reinstem Silberdrahtnetz elektrolysirt. Bei einer Spannung von 0,13 Volt scheidet sich nur Jod ab, das von der Anode als Jodsilber gebunden wird. Nach Beendigung der Abscheidung ergiebt die Gewichtszunahme der Anode direkt das vorhandene Jod. Das Brom fällt dann analog durch 0,35 Volt als Bromsilber aus, das Chlor aber wird zweckmässig titrimetrisch bestimmt.

Bekanntlich ist es bei der elektroanalytischen Bestimmung des Mangans recht schwierig, irgend grössere Mengen des Superoxydes festhaftend abzuscheiden.[2] Um letzteres zu erreichen, benutzte F. Kaeppel[3] Lösungen von Mangansulfat, denen 1 bis 10 g Aceton zugesetzt werden, und erhält aus diesen vorzüglich haftende Niederschläge von Superoxyd, und zwar gelingt es ihm, bis 1,6 g zur Abscheidung zu bringen. Erwärmung des Bades auf 50 bis 55 Grad

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 1898, 539—542 und Dissertation, Göttingen, 1889.
2) Vergl. dieses Jahrbuch **3**. 70 f. und **4**. 130.
3) Z. f. anorg. Ch. **16**. 268—283 (1898).

beschleunigt die Ausscheidung wesentlich. Der Niederschlag wird bei 150 bis 180° getrocknet und dann als wasserfreies $Mn\,O_2$ gewogen. Verf. sucht sich die Einwirkung des zugesetzten Acetons durch die Annahme zu erklären, dass dieses vor seiner völligen Zerlegung durch den Strom vorübergehend zu Essigsäure und Ameisensäure oxydirt werden könnte, und dass die bei der Zerlegung stattfindenden Vorgänge auf das ausgeschiedene Superoxyd so vertheilend einwirken möchten, dass es als feines Pulver niedergeschlagen würde und eine fest ineinander gefügte Masse bilden könnte (?!).

Die Schwierigkeit in der elektrolytischen Trennung des Eisens vom Mangan besteht darin, dass bei der Abscheidung des Eisens als Metall stets gleichzeitig ein loses Gemenge von Mangansuperoxyd und Oxyd ausfällt, welches immer beträchtliche Mengen Eisen eingeschlossen hält. Dem Verf. ist es gelungen, diese Fehlerquelle zu vermeiden, indem er die Lösung des Eisen- und Mangansulfates reichlich mit pyrophosphorsaurem Natrium versetzt und einige Tropfen Phosphorsäure hinzufügt. Elektrolysirt man bei gewöhnlicher Temperatur, so ist zwar immer noch ein Verlust an Eisen zu konstatiren, der aber 0,3 bis 1 % nicht überschreitet. Arbeitet man aber bei 30 bis 40°, so verläuft die Analyse vollkommen quantitativ. Die Versuche, das Mangan nach Abscheidung des Eisens ebenfalls elektrolytisch zu bestimmen, hatten leider keinen Erfolg.

Zur elektrolytischen Bestimmung des Nickels bei Gegenwart von Eisen hat man meist die oxydirte Lösung mit Ammoniak gefällt und dann ohne Rücksicht auf die Eisenhydroxydflocken elektrolysirt. Ducru[1] glaubte dann, die nachträgliche Bestimmung der geringen mit gefällten Eisenmenge vermeiden zu können durch die Annahme, dass diese Menge ziemlich konstant ausfalle. B. Neumann[2] hat nachgewiesen, dass diese Voraussetzung nicht zutrifft, dass vielmehr die mit niedergeschlagene Eisenmenge mit der vorhandenen zunimmt. Auch spielt die Dauer der Elektrolyse eine sehr wesentliche Rolle. Für die Analyse des Nickelstahls genügt das folgende Verfahren: 5 g Bohrspäne werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Wasserstoffsuperoxyd oxydirt. Dann versetzt man mit Ammoniumsulfat und Ammoniak, kocht auf und füllt nach dem Erkalten auf 500 ccm auf. In 100 ccm des Filtrats fällt man das Nickel durch Elektrolyse. Zur Analyse von Nickelstein löst

1) Siehe dieses Jahrbuch **4**. 134.
2) Chem. Ztg. **22**. 731—732.

man in Salzsäure unter späterem Zusatz von Salpetersäure, dann verdampft man mit Schwefelsäure, bis weisse Dämpfe auftreten, verdünnt mit Wasser und fällt Kupfer, Arsen und Antimon mit Schwefelwasserstoff. Dann verfährt man, wie oben beim Nickelstahl angegeben ist. Kobalt fällt zusammen mit dem Nickel aus.

W. Stortenbecker[1] ist es gelungen, Cadmium und Eisen aus Cyankaliumlösung zu trennen. Das Salzgemisch wird in 100 ccm Wasser gelöst, mit Schwefelsäure schwach angesäuert, mit 2 bis 3 g reinem Cyankalium versetzt und bis zur klaren Lösung erhitzt. War das Eisen ganz oder grösseren Theils als Ferrisalz zugegen, so wird es mit Schwefeldioxyd resp. Sulfit reduzirt. Etwas Oxyd schadet nicht, da einige Flocken von Eisenhydroxyd nicht stören. Durch einen Strom vom $ND = 0{,}05$ bis 0,1, ja sogar bis 0,4 Amp. wird das Cadmium tadellos und eisenfrei niedergeschlagen. Die Beleganalysen stimmen sehr befriedigend.

In seiner Dissertation[2] über die elektrolytische Trennung der Metalle der Schwefelammongruppe theilt auch M. Engels seine Erfahrungen über die Trennung des Eisens vom Mangan mit. Ueber dieselben wurde nach anderer Quelle schon im vorigen Jahre berichtet.[3]

Um für die Elektrolyse arsen- und antimonhaltiger Kupferlösungen das Arsen zu entfernen, fügt man nach Head[4] 2 g Schwefel in 10 ccm Brom zu der schwach salzsauren Lösung, kocht und setzt 10 ccm konzentrirte Schwefelsäure hinzu, wodurch das Arsen entweicht. Um Antimon zu entfernen, wird das Salz zum Trocknen eingedampft, ebenfalls mit 2 g Schwefel in 30 ccm Brom versetzt und so lange eingedampft, bis die weissen Bromantimondämpfe verschwinden.

Obwohl die Möglichkeit und der quantitative Verlauf von Metalltrennungen aus unverändert gelassenen Lösungen nur durch Anwendung verschiedener Badspannungen schon vor 15 Jahren von Kiliani für Silber und Kupfer nachgewiesen worden ist, so wollen diese Methoden augenscheinlich doch nicht recht Eingang in die Laboratorien finden. Der Grund hierfür dürfte in erster Linie der sein, dass die Vorschriften, nach welchen man zu arbeiten hat, noch nicht genügend durchgearbeitet sind, um mit Sicherheit zu-

1) Zeitschr. f. Elektroch. 4. 409—410 (1898).
2) Bern, 1898.
3) Siehe dieses Jahrbuch 4. 132 f.
4) Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. 57. 139 (1898).

verlässige Resultate zu liefern. Das gilt auch gerade für das klassische der hierher gehörenden Beispiele, für die quantitative Ausfällung des Silbers aus einer salpetersauren, zugleich Kupfer enthaltenden Lösung. F. W. Küster und H. von Steinwehr[1] sind deshalb bemüht gewesen, den Grund für das so häufige Misslingen solcher Analysen ausfindig zu machen und unbedingt zuverlässige Vorschriften für die Ausführung der Methode aufzustellen. Es zeigte sich, dass der Fehler der früher gegebenen Anweisungen wesentlich der ist dass sie bestimmte Stromdichten vorschreiben, während das einzig Richtige ist, ganz bestimmte Badspannungen inne zu halten und sich um die Stromdichte gar nicht zu kümmern. Diese ist eventuell nur ein Zeichen dafür, ob die Ausfällung schon vollendet ist oder nicht. Man erhält das Silber mit Sicherheit in tadelloser Form abgeschieden, wenn man die Lösung auf 50—60° erwärmt, mit 1—2 ccm Salpetersäure (1,4) und 5 ccm Alkohol versetzt und die Badspannung konstant auf 1,35 bis höchstens 1,38 Volt hält. Der Silberniederschlag kann bis 2 g (in Platinschalen üblicher Grösse) schwer werden, ohne dass Störungen eintreten. Die Analysenresultate sind ausgezeichnete.

Auch N. Revay[2] hat sich mit der Trennung des Silbers und Kupfers beschäftigt. In salpetersaurer Lösung konnte er glatte Niederschläge von Silber nicht erhalten, vermuthlich deshalb, weil er zu hohe Badspannungen, über 1,38 Volt, anwendete (vergl. oben). Aus der Lösung der komplexen Cyanide hingegen gelang die Abscheidung und Trennung recht gut, jedoch nur, wenn das Kupfer nicht allzu sehr das Silber überwiegt. — Bei der Trennung von Quecksilber und Kupfer nach Freudenberg stiess der Verfasser auf nicht überwundene Schwierigkeiten, wie denn ja überhaupt die Angaben Freudenberg's nicht derartige sind, dass man in der Praxis danach arbeiten könnte. Aus der Lösung der komplexen Cyanide trennten sich Quecksilber und Kupfer durch 1,8—1,95 Volt leicht. Vom Arsen (als Arsensäure) trennte sich das Kupfer in saurer und ammoniakalischer Lösung mit 1,6—1,8 Volt ebenfalls gut.

A. Coehn[3] hat eine neue Methode zur Trennung von Kobalt und Nickel auf elektroanalytischem Wege angegeben. Der Autor beobachtete, dass Kobaltsalze regelmässig Stenolyse[4] geben, Nickelsalze aber nie, und zwar fällt das Kobalt dabei als Superoxyd aus.

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 4. 451—455 (1897/98).
2) Zeitschr. f. Elektrochem. 4. 329—333.
3) Zeitschr. f. Elektrochem. 4. 501—503 (1898).
4) Siehe dieses Jahrbuch S. 179.

Hierauf gründete er ein Trennungsverfahren für Kobalt und Nickel, das er zusammen mit Salomon ausarbeitete. Das an der Anode abgeschiedene Kobaltsuperoxyd ist vollständig nickelfrei. Wenn das Kobalt quantitativ als Superoxyd ausgeschieden werden soll, so muss seine Abscheidung an der Kathode (zugleich mit Nickel) verhindert werden, was z. B. durch Zusatz von Kupfersalzen erreicht wird. Den Elektrolyten hält man neutral. Mit Hülfe dieser Methode lassen sich noch Spuren von Kobalt im Nickel nachweisen. Auch ist die Methode brauchbar zur technischen Gewinnung von reinem Kobalt.

In einer Arbeit: „Ueber die Bestimmung des Zuckers auf elektrolytischem Wege“ schlägt J. Formánek[1] vor, das abgeschiedene Kupferoxydul nicht zu wiegen, sondern seinen Kupfergehalt elektroanalytisch zu bestimmen. Der Vorschlag ist gewiss gut, wenn der Referent nicht irrt, jedoch nicht neu.[2] Die Beleganalysen stimmen recht gut.

A. Riche[3] beschrieb sein Verfahren bei der Untersuchung der Goldbronze und M. Lucas[4] ein solches bei der Trennung des Kupfers und Antimons. Beide Mittheilungen enthalten nichts Neues von Belang.

---

1) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genussm. 1898, 320—322.
2) Vergl. dieses Jahrbuch **4**. 130.
3) J. Pharm. Chim. (6) **7**. 281—283.
4) Bull. Soc. Chim. Paris. (3) **19**. 817—819.

II.

Angewandte Elektrochemie.

Erzeugung elektrischer Energie.

Elektrische Energie aus chemischer Energie.

(Galvanische Elemente.)

An der Hand einer Reihe von Messungen der elektromotorischen Kraft und der Konstanz gebräuchlicher Formen galvanischer Elemente weist E. Petersen (Z. f. Elektroch. 5. 261) auf einige mit der osmotischen Stromerzeugungstheorie von Nernst (Z. f. phys. Chemie 4. [1889] 129) im Einklang stehende praktische Folgerungen hin. Er theilt die gebräuchlichsten Arbeitselemente in zwei Hauptgruppen ein: 1. „Bunsen-Elemente" im weiteren Sinne, bei welchen die Kathode unangreifbar und von einem „depolarisirenden" Oxydationsmittel umgeben ist; und 2. „Daniell-Elemente", deren Wirksamkeit auf Lösung eines mehr und Ausfällung eines weniger positiven Metalles beruht. Vom Typus des „Bunsen-Elementes" sind viele Variationen geprüft worden, doch stehen sie bekanntlich alle in Konstanz und Ausgiebigkeit hinter der ursprünglichen Form: Zink | verdünnte Schwefelsäure | konzentrirte Salpetersäure | Kohle zurück. Statt der Schwefelsäure in dieser kann man, um die lästige und meistens nicht hinreichende Amalgamirung der Zinkelektrode zu vermeiden, auch eine beliebige neutrale Salzlösung benutzen. Dadurch wird nur der innere Widerstand des Elementes geändert, während die elektromotorische Kraft unverändert bleibt, weil der Lösungsdruck des Zinkes und damit die Potentialdifferenz einer Flüssigkeit gegenüber, die keine Zinkionen vorher enthält, dieselben bleiben. Für Zink-Chlornatriumlösung in Kombination mit einer Kalomel-Normalelektrode fand Petersen in fünf Versuchen, in welchen die Chlornatriumlösung vom Verhältniss 1 : 3 bis 1 : 5 variirte, was das Resultat nur wenig beeinflusst:

1,162 Volt,
1,158 „
1,159 „
1,148 „
1,163 „

Daraus ergiebt sich durchschnittlich für die Potentialdifferenz Zn | NaCl-Lösung: 0,598 Volt — der Theorie gemäss etwas grösser als einer normalen Zinksulfatlösung gegenüber, für welche Neumann (Z. f. phys. Chemie **14.** 229) 0,524 Volt fand. Mit denselben Apparaten, wie oben angewendet, ergaben sich für die Zinksulfatlösung 0,525 Volt.

Ersetzt man die Schwefelsäure im „Bunsen-Elemente" durch eine konzentrirte Kochsalzlösung, wird auch der innere Widerstand ebenso klein wie mit Schwefelsäure; eine Lösung von Chili-Salpeter (Verhältniss 4 : 5) macht ihn ein wenig grösser.

Viel schwieriger ist ein Ersatz für die Salpetersäure zu finden, um die mit dieser verbundene Entwicklung von übelriechenden und die Metallkontakte angreifenden Dämpfen zu vermeiden. Wohl bleibt die elektromotorische Kraft mit anderen starken Oxydationsmitteln fast dieselbe oder wird noch höher; so fand Petersen für die folgenden Oxydationsmittel in Kombination mit der Zink-Chlornatriumelektrode (indem für jede Messung eine frische Kohlenelektrode benutzt wurde):

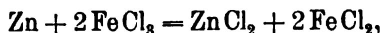
Mit Kaliumpermanganat (Verhältniss 1 : 16)	1,678 Volt,
mit Wasserstoffhyperoxyd (ca. einprozentiges, mit 1 Vol. verdünnter Schwefelsäure vermischt)	1,699 „
mit Bleihyperoxyd (in verdünnter Schwefelsäure suspendirt)	1,991 „
mit Natriumhypochlorit (ohne überschüssiges Chlor) .	2,021 „

Aber alle diese Kombinationen stehen in Konstanz und Ausgiebigkeit nicht nur hinter dem Salpetersäure-Element, sondern auch hinter dem Chromsäure-Element zurück.

Die Ursachen hiervon dürften wesentlich zwei sein: erstens ist die „Depolarisation" unvollständig, d. h. neben der Hauptreaktion findet Wasserstoffentwicklung bei der Kathode statt; zweitens bleiben (wie auch beim Chromsäure-Element) die Reaktionsprodukte in der Lösung, was zunehmend die Potentialdifferenz bei der Kathode herabsetzt. Dass dieses letztere beim Salpetersäure-Element nicht der Fall ist, muss als eine wesentliche Bedingung der vorzüglichen Konstanz dieses Elementes angenommen werden.

Um zu versuchen, die erstgenannte Ursache zu heben, ist es naheliegend, als Kathodenflüssigkeit eine Lösung zu wählen, die kein Sauerstoffsalz enthält, sondern entweder ein solches, wo das Kation fähig ist, niedrigere Valenz anzunehmen, unter entsprechender Abgabe positiver Elektricität, oder umgekehrt ein solches, dessen Anion höhere Valenz annehmen und negative Elektricität aufnehmen kann. Es wurde ein Element mit einem Salze beider Arten näher geprüft.

Wenn Eisenchlorid durch Zink zu Chlorür reduzirt wird:



$$Zn + 2FeCl_3 = ZnCl_2 + 2FeCl_2,$$

so geschieht dies, der Theorie gemäss, dadurch, dass ein positiv geladenes Zinkion in Lösung geht, während gleichzeitig zwei Ferriionen in Ferroionen übergehen, unter Abgabe derselben Menge positiver Elektricität, und dieses scheint beim ersten Anblick keine Wasserstoffentwicklung veranlassen zu können. Die obenstehende Reaktion entspricht einer Wärmeentwicklung von 573 K.

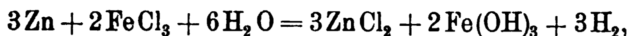
Die Kombination: Zn | NaCl-Lösung — $FeCl_3$-Lösung | Kohle ist schon von Buff (Liebig's Annal. **16**. 117) 1854 auf Veranlassung Liebig's untersucht worden. Petersen bestimmte die elektromotorische Kraft theils direkt, theils durch Messung der Potentialdifferenz an den einzelnen Elektroden. Gefunden wurde:

Zn | NaCl-Lösung (1 : 5) — $FeCl_3$ 6 aq-Lösung (2 : 1) | Kohle

0,598 Volt ⟶ 1,129 Volt

Gefunden 1,720 Volt,
berechnet 1,727 „

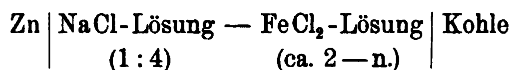
Elemente dieser Art dienten vielfach zu verschiedenen Zwecken. Sie sind nicht konstant, aber übertreffen doch in dieser Beziehung z. B. das Leclanché-Element; wie dieses können sie beliebig lange ohne Stromentnahme stehen und sind ausserdem leichter zusammenzustellen. In der Praxis empfiehlt es sich, eine konzentrirte Eisenchlorid-Lösung (4 : 1) zu benutzen und diese mit etwa $^1/_4$ Vol. Chlornatriumlösung (1 : 4) zu vermischen. Solche Elemente können bei mässiger Stromentnahme — nicht über 1 Amp. — stundenlang konstant bleiben; bei weiterem Stromschluss sinkt die elektromotorische Kraft allmählich, steigt aber (wie beim Leclanché-Element) wieder, wenn das Element ohne Stromschluss steht. Der innere Widerstand eines Elementes mittlerer Grösse ist 0,3 bis 0,4 Ohm. Bei stärkerer Stromentnahme, bezw. Kurzschluss, bemerkt man eine deutliche Gasentwicklung an der Kohlenelektrode, und in allen Fällen scheidet sich beim Gebrauche reichlich Eisenoxydhydrat an der Zinkanode ab. Dieses zeigt, dass der durch die obenstehende Gleichung ausgedrückte Prozess nur theilweise stattfindet, während zugleich wegen hydrolytischer Dissociation der folgende eintritt:



$$3Zn + 2FeCl_3 + 6H_2O = 3ZnCl_2 + 2Fe(OH)_3 + 3H_2,$$

dazu kommt noch, dass das gebildete Eisenchlorür die Potentialdifferenz bei der Kathode herabsetzt.

Ist beim Gebrauch des Elementes die ganze Chloridmenge zu Chlorür reduzirt — was leicht durch Titrirung mit Kaliumpermanganat festzustellen ist —, so zeigt es nach einiger Zeit eine elektromotorische Kraft von ca. 0,5 Volt, die bei weiterem Stromschlusse ziemlich lange konstant bleibt. Verfolgt man die Wirksamkeit des Elementes in diesen Phasen, so zeigt sich Folgendes. Die elektromotorische Kraft der Kombination:



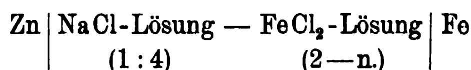
Zn | NaCl-Lösung — $FeCl_2$-Lösung | Kohle
(1 : 4) (ca. 2 — n.)

wurde zu 1,290 Volt gemessen, also bedeutend niedriger als mit dem Chlorid. Die Reaktion ist hier selbstverständlich:



$$Zn + FeCl_2 = ZnCl_2 + Fe,$$

was einer Wärmeentwicklung von 128,9 K, entspricht. — Steht ein solches Element einige Zeit geschlossen, so zeigt sich die Kohlenelektrode mit einer grauen, glänzenden Schicht von elektrolytisch gefälltem Eisen überzogen: die Kohlenelektrode ist zu einer Eisenelektrode geworden. Die elektromotorische Kraft der Kombination:



Zn | NaCl-Lösung — $FeCl_2$-Lösung | Fe
(1 : 4) (2 — n.)

wurde zu 0,537 Volt bestimmt; bei der Eisenelektrode geht hier der Potentialsprung, der durch Messung in Kombination mit der Kalomel-Normalelektrode zu 0,051 Volt gefunden wurde — vom Metall zur Lösung, also gegen den Strom des Elementes.

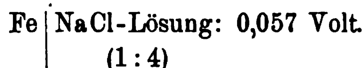
Das inkonstante und irreversible Element des Bunsen-Typus ist also zu einem konstanten und reversiblen Elemente des Daniell-Typus geworden. Ein Element mittlerer Grösse nach der letztgenannten Kombination zusammengestellt, mit einem schmiedeeisernen Hohlcylinder als Kathode, der von gesättigter Eisenchlorürlösung (mit festen Krystallen ausgefüllt) umgeben war, zeigte beim Schluss durch das Ampèremeter dreimal 24 Stunden hindurch einen konstanten Strom von 1,20 Ampère.

Ist beim Gebrauch des Eisenchlorid-Elementes diese Phase erreicht, muss man bei Erneuerung der Kathodenflüssigkeit zugleich das Eisen (mittels verdünnter Salzsäure) von der Kohle entfernen. Die Potentialdifferenz $FeCl_2$-Lösung | Fe, die von der Lösung zum Metall geht, wurde zu 0,273 Volt bestimmt, ist also kaum ein Viertel der Potentialdifferenz zwischen Eisenchloridlösung und Kohle.

Lässt man im Eisenchlorid-Element den porösen Thoncylinder weg, indem man z. B. eine Zinkplatte und eine Kohlenstange, durch ein Holzstück getrennt, zusammenbindet und diese in die Eisen-

chloridlösung senkt, giebt das Voltmeter eine Spannung von 1,60 Volt an; durch eine Batterie solcher Elemente, die sehr leicht aufzubauen ist, kann man sich für kürzere Zeit hochgespannte Ströme verschaffen.

Ersetzt man im Eisenchlorid-Elemente die Zinkelektrode durch eine Eisenelektrode, so wird voraussichtlich die elektromotorische Kraft des Elementes um ca. $^1/_2$ Volt herabgesetzt, weil die Potentialdifferenz des Eisens dem Elektrolyt gegenüber um diese Grösse kleiner ist als die des Zinkes. Ich fand für


Fe | NaCl-Lösung: 0,057 Volt.
(1 : 4)

Lässt man auch hier den porösen Thoncylinder weg, entsteht die einfache Kombination:

Eisen — Eisenchloridlösung — Kohle.

Sie zeigt die elektromotorische Kraft von 0,90 Volt, die aber beim Stromschluss bald sinkt; mit einem Strome von ca. 1 Ampère war sie in 2 Stunden auf 0,70 Volt gesunken.

Ausführliche Angaben über Eisenchlorid-Elemente haben C. Rammelsberg, H. Pauling und F. W. Küster gemacht (dieses Jahrbuch 4. 146, 147, 149).

Um die kathodische Polarisation auszuschliessen, wurde versucht, statt Eisenchlorid Ferridcyankalium in der Kathodenlösung anzuwenden. Dieses Salz ist nur elektrolytisch dissociirt, und sein Anion hat die Fähigkeit, höhere Valenz anzunehmen und grössere negative Ladung aufzunehmen. Es ist also ein Beispiel eines Salzes der zweiten (S. 2) genannten Art.

Der Prozess wird anfangs der folgende sein (beispielsweise mit Chlorkalium in der Anodenlösung):


$$Zn + 2KCl + 2K_3FeCy_6 = ZnCl_2 + 2K_4FeCy_6.$$

Diesem entspricht eine Wärmeentwicklung von 1171 K.

Hier ist nun zu beachten, dass das gebildete Ferrocyankalium auf den Prozess im Elemente, der anfangs ohne Zweifel rein nach der obenstehenden Gleichung verläuft, späterhin störend einwirkt und durch seine Anwesenheit an und für sich die elektromotorische Kraft des Elementes herabsetzt. Dies geht aus den untenstehenden Messungen hervor. Bei einer Bestimmung der elektromotorischen Kraft kleiner Elemente mit Zink in Chlornatriumlösung (1 : 4) und Kohle theils in reinen Lösungen von Ferridcyankalium oder von Ferrocyankalium, theils in Mischungen beider Lösungen in verschiedenen Verhältnissen wurde gefunden:

Mit reinem Ferridcyankalium	1,438 Volt,
mit Ferridcyankalium und ganz wenig Ferrocyankalium	1,401 „
mit $^3/_4$ Vol. Ferridcyankalium und $^1/_4$ Vol. Ferrocyankalium	1,332 „
mit gleichem Vol. der beiden Lösungen	1,323 „
mit $^1/_4$ Vol. Ferridcyankalium und $^3/_4$ Vol. Ferrocyankalium	1,292 „
mit reinem Ferrocyankalium	1,105 „

Beim Stromschluss von Elementen gewöhnlicher Grösse ist keine Spur von Gasentwicklung an der Kathode zu entdecken, und thatsächlich ist auch die Konstanz relativ besser als die des Eisenchlorid-Elementes. Ströme, die nicht 1 Ampère überschreiten, können viele Stunden lang konstant bleiben. Setzt man den Stromschluss fort, bis fast alles Ferridcyankalium zu Ferrocyankalium reduzirt ist, nimmt schliesslich doch die elektromotorische Kraft bedeutend ab. In einer Batterie von sechs Elementen mittlerer Grösse, nacheinander geschaltet, verbrauchten 10 ccm der Kathodenlösung, nachdem die Batterie ungefähr die berechnete Anzahl Ampèrestunden geleistet hatte, durch direkte Titrirung mit Kaliumpermanganat 18 ccm und nach Reduktion mit Natriumamalgam 18,4 ccm. Die Umwandlung des Ferricyankaliums in Ferrocyankalium war also fast vollständig. Die elektromotorische Kraft der Batterie war anfangs 8,40 Volt, sank bald zu 8 Volt, wobei sie bei nicht allzu starker Stromentnahme stehen blieb, und war schliesslich 5,40 Volt.

Der innere Widerstand ist für Elemente mittlerer Grösse nur ca. $^1/_4$ Ohm. Die Haltbarkeit beim Stehen ohne Stromschluss scheint sehr gross zu sein.

Vollkommen konstant sind bekanntlich nur die reversiblen Elemente des Daniell-Typus. Zur praktischen Arbeitsleistung kommt ja nur das Zink-Kupfer-Element in Betracht. In den gewöhnlichen Formen desselben ist der innere Widerstand für Elemente mittlerer Grösse bedeutend, etwa 2 bis 3 Ohm. Es ist aber unschwer, dieses zu verbessern, ohne die Grösse des Elementes zu erhöhen. Petersen bedient sich seit längerem einer Batterie von Daniell-Elementen folgender Konstruktion: Im porösen Thoncylinder steht ein Cylinder aus einer dünnen Bleiplatte geformt mit Durchbohrungen oben und unten für Cirkulation der Flüssigkeit. Unten ist der Bleicylinder von einem Netze von Kupferdraht geschlossen, indem er ausser als Elektrode zugleich als Behälter für die Kupfersulfatkrystalle dient.

Der Zinkcylinder ausser der Thonzelle ist von einer Lösung von Magnesiumchlorid (2 : 5) umgeben. Mit einer wirksamen Elektrodenfläche von 400 qcm und einem Abstand zwischen den Elektroden von 2 cm ist der innere Widerstand nur 0,4 bis 0,5 Ohm. Noch geringer wird er, wenn man statt Magnesiumchlorid eine Lösung von Chlornatrium (1 : 3) verwendet; es wird aber dadurch Auskrystallisiren von Natriumsulfat im Thoncylinder veranlasst, wodurch die Haltbarkeit des letzteren noch verringert wird. Sie ist bekanntlich allezeit im Kupfer-Zink-Elemente gering; es empfiehlt sich daher, wenn eine Batterie längere Zeit nicht gebraucht wird, den Thoncylinder herauszunehmen und zu entleeren, was bei der oben beschriebenen Konstruktion keine grosse Mühe macht; die Bleielektroden mit den Sulfatkrystallen werden in einer gesättigten Kupfersulfatlösung hingestellt, die sammt dem ausgefällten Kupfer in der Luft bald mit einer Schicht von nichtleitendem, basischem Karbonat überzogen wird.

Die meisten galvanischen Elemente bestehen aus Kombinationen, bei welchen irgend ein kathodisches und irgend ein anodisches Material bei der Stromentnahme aufgebraucht wird, und ausserdem der Elektrolyt chemischen Veränderungen unterworfen ist. So bildet sich z. B. in dem bekannten „Cupronelement“ (Umbreit & Matthes, Leipzig) aus Natronlauge und Zink Zinkoxydnatron; in anderen Elementen bildet sich Zinksulfat, Zinkchlorid u. dergl. Dies verursacht, dass der Elektrolyt ersetzt werden muss, was mit Unbequemlichkeiten verknüpft ist, zumal wenn ätzende alkalische oder stark saure Flüssigkeiten in Anwendung kommen. Ueberdies sind oft die Unkosten der Elektrolyten erheblicher als die der aufgewendeten kathodischen oder anodischen Materialien.

R. Lorenz hat nun vor einiger Zeit (Z. f. anorg. Chemie **12**. [1896] 436; Jahrbuch d. Elektrochemie **3**. 41) auf eine allgemeine elektrochemische Methode zur Darstellung der Metallhydroxyde hingewiesen, bei welcher eine Veränderung des dabei aufgewendeten Elektrolyten nicht, oder nicht wesentlich eintritt. Die Methode besteht darin, dass man das Metall, dessen Hydroxyd dargestellt werden soll, als Anode gegenüber einer Kathode von Platin, Kupferoxyd oder dergl. in geeigneten Elektrolyten wie Alkalichlorid, -nitrat, -sulfat u. a. anwendet. Schickt man durch ein derartiges System einen Strom, so gehen einerseits Metallionen in Lösung, während anderseits Hydroxylionen gebildet werden. Beim Umrühren des Elektrolyten, oder durch Diffusion und Wanderung, gelangen diese aneinander und neutralisiren sich, wodurch, unter Fällung des Metall-

hydroxyds, der Elektrolyt seine ursprüngliche Beschaffenheit wiedererlangt.

Da nun eine Reihe dieser Reaktionen elektromotorisch wirksam sein musste, so konnte der Aufbau galvanischer Fällungselemente „mit unveränderlichem Elektrolyten" versucht werden, worüber R. Lorenz (Z. f. Elektrochemie 4. 305) berichtet.

Das Zinkhydroxyd-Fällungselement.

Es wurden Fällungselemente aus amalgamirtem Zinkblech, Natriumchloridlösung und der „Cupronplatte" eines Cupronelementes zusammengestellt. Die Dimensionen waren stets dieselben. Zinkplatte 67 × 99 mm; Kupferoxydplatte ebenso; Entfernung der Elektroden ca. 30 mm. Die Kochsalzlösung war normal. Alle folgenden Messungen beziehen sich auf diese Dimensionirung, wenn nicht das Gegentheil bemerkt ist.

a) Die Klemmenspannung. Das Element wurde durch variablen äusseren Widerstand entladen und hierbei die Klemmenspannung mit einem empfindlichen Voltmeter von hohem Widerstand beobachtet.

Versuch 1.

Aeusserer Widerstand	Zeit	Spannung	
170 Ω	0 Min.	0,99 Volt	
	5 „	0,96 „	
	10 „	0,95 „	
	15 „	0,94 „	
	25 „	0,93 „	
	3 Std.	0,91 „	
	17 „	0,81 „	
	24 „	0,80 „	
	65 „	0,70 „	Mittelwerth 0,79.

Im Element bildete sich Zinkhydroxyd. Die Kupferoxydelektrode war stets von einem feinen Nebel von Zinkhydroxyd umgeben, das sich unter derselben in dichten Wolken ansammelte und von da zu Boden sank.

Versuch 2.

Aeusserer Widerstand	Zeit	Spannung
10 Ω	0 Min.	0,57 Volt
	7 „	0,47 „
	10 „	0,46 „
	15 „	0,45 „
	100 „	0,46 „
	130 „	0,47 „
	145 „	0,48 „
	205 „	0,49 „

Aeusserer Widerstand	Zeit	Spannung	
10 Ω	265 Min.	0,495 Volt	
	415 „	0,495 „	
	19 Std.	0,47 „	
	22 „	0,47 „	Mittelwerth 0,48.

Die Gesammtstromentnahme betrug 64,86 Ampèreminuten. Wie man sieht, bleibt das Element für diesen Strom während der Beobachtungszeit sehr konstant. Eine geringe Polarisation lässt sich durch Umrühren beseitigen. Während des Versuches wurde nicht gerührt, doch konnte die Spannung am Schlusse durch Umrühren auf 0,49 erhöht werden.

Versuch 3.

Aeusserer Widerstand	Zeit	Spannung	
1 Ω	0 Min.	0,27 Volt	
	1 „	0,25 „	
	90 „	0,25 „	
	3 Std.	0,24 „	
	3 „ 10 Min.	0,24 „	
	3 „ 20 „	0,23 „	
	3 „ 30 „	0,22 „	
	3 „ 45 „	0,21 „	
	4 „ 5 „	0,205 „	
	4 „ 10 „	0,20 „	
	4 „ 15 „	0,195 „	
	4 „ 20 „	0,19 „	
	4 „ 25 „	0,18 „	
	4 „ 30 „	0,175 „	
	4 „ 35 „	0,17 „	
	4 „ 40 „	0,16 „	
	4 „ 45 „	0,16 „	
	4 „ 50 „	0,15 „	
	4 „ 55 „	0,145 „	
	5 „	0,14 „	Mittelwerth 0,226.

Steigt nach dem Umrühren auf 0,27

Stromentnahme 67,8 Ampèreminuten.

Fasst man die bisher erhaltenen Resultate zusammen, so ergiebt sich, dass die Spannung des Elementes sich bei derselben Entladestromstärke als recht konstant erweist, doch variirt sie sehr beträchtlich mit der Aenderung der letzteren.

Die folgende Zusammenstellung macht dies besonders anschaulich.

Aeusserer Widerstand	Mittlere Spannung
170 Ω	0,79 Volt
10 „	0,48 „
1 „	0,226 „

Eine zweite Versuchsreihe wurde wie die eben besprochene ausgeführt. Die Resultate dieser Serie stimmen mit den oben erörterten innerhalb der Grenzen der Versuchsbedingungen überein.

Es ergab sich im Mittel:

Aeusserer Widerstand	Spannung in Volt a.	b.	Mittel
170 Ω	0,717	0,757	0,737
10	0,582	0,605	0,593
1	0,303	0,280	0,290
0,1	0,055	0,040	0,047

Hierbei war a in der Richtung des kleinen zum grossen Widerstand, b in umgekehrter Reihenfolge beobachtet worden, um den Einfluss der Kapacität der Kupferoxydplatte gleichzeitig überschlagen zu können. Er erwies sich als unbedeutend.

Um ein Urtheil darüber zu erlangen, ob sich das Fällungselement im Verhalten seiner Klemmenspannung bei verschiedener Entladestromstärke von anderen Elementen wesentlich unterscheidet, wurden in gleicher Weise Messungen an einem Cupronelement angestellt. Dieselben sind mit den Mittelwerthen obiger Versuchsergebnisse in folgender Tabelle zusammengestellt:

Aeusserer Widerstand	Cupronelement Spannung in Volt	Fällungselement Spannung in Volt	Differenz
170 Ω	1,038	0,764	0,274
10	0,918	0,536	0,382
1	0,765	0,258	0,507
0,1	0,288	0,047	0,241

Hiernach verhält sich das Fällungselement im Grossen und Ganzen dem Cupronelement sehr ähnlich, nur arbeitet letzteres mit konstant höheren elektromotorischen Kräften.

b) Die Elektrodenpotentiale. Um zu entscheiden, ob die Polarisation an der Kathode oder an der Anode ihren Sitz hat, wurde das Element bei Gegenwart einer Hülfselektrode entladen und die Potentiale mit dem Galvanometer gemessen.

Als Hülfselektrode diente Hg | HgCl | KCl $^1/_1$ norm. Statt des ganzen umfangreichen Zahlenmaterials seien hier zwei Tabellen mitgetheilt, die sich auf die beiden Extreme (Entladung durch 1000 Ω und durch 0,1 Ω) beziehen.

Aeusserer Widerstand	Zeit Min.	Zn/CuO	Spannung: CuO/Hg	Zn/Hg
1000 Ω	0	0,936	0,149	1,078
	15	0,946	0,161	1,086
	25	0,950	0,168	1,092
	35	0,945	0,166	1,096
	45	0,948	0,169	1,106
	55	0,950	0,170	1,096
	65	0,934	0,167	1,086
	75	0,933	0,170	1,076
	85	0,930	0,171	1,080
	95	0,926	0,168	1,081
	105	0,930	0,166	1,063
	115	0,927	0,163	1,076
	125	0,931	0,170	1,085
	135	0,930	0,160	1,076
	240	0,912	0,160	1,067
	250	0,910	0,171	1,053
	260	0,909	0,173	1,058
	Mittel:	0,927	0,170	1,073

Hieraus berechnet sich für den Potentialsprung Zn | NaCl: + 0,525 Volt; für CuO | NaCl: — 0,378 Volt.

Aeusserer Widerstand	Zeit Min.	CuO/Zn	Spannung: CuO/Hg	Zn/Hg
$^1/_{10}$ Ω	0	0,054	0,883	0,927
	10	0,054	0,885	0,934
	20	0,054	0,887	0,937
	30	0,066	0,887	0,935
	40	0,079	0,866	0,929
	50	0,066	0,870	0,927
	60	0,057	0,872	0,930
	70	0,066	0,863	0,922
	Mittel:	0,062	0,876	0,930

Hieraus berechnet sich für den Potentialsprung Zn | NaCl + 0,370; für Cu | NaCl + 0,316.

In dieser Weise wurden sämmtliche Potentiale bei Dauerentladungen durch 1000 Ω, 100 Ω, 10 Ω, 1 Ω und 0,1 Ω der Reihe nach bestimmt.

Die Zusammenstellung aller erhaltenen Mittelwerthe ergiebt dann:

Ω	Zn/CuO	Zn/Hg	Zn	CuO/Hg	CuO
1000	0,927	1,073	+ 0,525	0,170	— 0,378
100	0,848	1,037	+ 0,500	0,235	— 0,302
10	0,452	1,007	+ 0,447	0,565	+ 0,005
1	0,217	0,969	+ 0,409	0,751	+ 0,191
0,1	0,062	0,930	+ 0,370	0,876	+ 0,316

Der wesentliche Abfall der elektromotorischen Kraft befindet sich hiernach an der Anode. Es ist dies bemerkenswerth. Man könnte nämlich von vornherein geneigt sein anzunehmen, er würde sich ebenso sehr an der Kathode bemerklich machen. Da die ursprüngliche Lösung bezüglich der Zinkionen nicht definirt ist, so wäre es bei konstanter Diffusion sehr möglich, dass bei starken Stromentnahmen die Lösung um die Kathode sich dermaassen mit Zinkionen anfüllt, dass ein starker Potentialabfall hier eintreten müsste.

Eine zweite, in ähnlicher Weise durchgeführte Messungsreihe ergab als schliessliche Mittelwerthe:

	Zn/CuO	Zn/Hg	Zn	CuO/Hg	CuO
50000 (offen)	0,89	1,109	+ 0,549	0,228	— 0,321
1000	0,800	1,104	+ 0,544	0,319	— 0,241
100	0,749	1,080	+ 0,520	0,345	— 0,215
10	0,529	1,037	+ 0,477	0,51	— 0,05
1	0,291	0,999	+ 0,438	0,732	+ 0,172
0,1	0,088	0,924	+ 0,360	0,854	+ 0,29

Die Werthe sind im Allgemeinen dieselben.

Es sei hervorgehoben, dass der normale Werth des Einzelpotentials von Zn gegen eine normale Lösung Zinkionen, der bekanntlich zu 0,46 bestimmt ist, bei etwa 10 Ω äusserem Widerstand, mithin bei einer Entladestromstärke von 0,05 Amp. eintritt, während die Werthe bei den niederen Stromstärken und somit geringeren Konzentrationen an Zinkionen beträchtlich höher liegen. Nach bekannten Methoden lässt sich aus diesen Zahlen die Konzentration der Lösung um die Kathode berechnen.

Wiederum war es wünschenswerth, das Verhalten des Fällungselementes mit einem anderen bekannten Elemente vergleichen zu können. Es wurde hierzu abermals ein gleich dimensionirtes Cupronelement benutzt, an welchem die gleichen Messungsreihen ausgeführt wurden. Die schliesslichen Mittelwerthe waren:

Cupronelement.

	Zn/CuO	Zn/Hg	Zn	CuO/Hg	CuO
30000 (offen)	1,149	1,556	+ 0,996	0,421	— 0,139
1000	1,131	1,545	+ 0,985	0,424	— 0,136
100	1,052	1,537	+ 0,977	0,466	— 0,094
10	1,094	1,512	+ 0,952	0,583	— 0,023
1	0,828	1,463	+ 0,903	0,643	+ 0,083
0,1	0,396	1,376	+ 0,816	0,997	+ 0,437

Es ergiebt sich auch hier, dass die beiden Elemente in sehr ähnlicher Weise arbeiten.

Bei dem folgenden Vergleich sind für das Fällungelement die mittleren Werthe aus den Messungsergebnissen angeführt.

Was zunächst die gesammte Spannung der beiden Elemente anlangt, so liegt die des Cupronelementes bei im Uebrigen gleichen Bedingungen stets höher als die des Fällungselementes. Beide fallen aber bei starker Stromentnahme ziemlich stark ab, das Verhältniss dieses Abfalles ist nicht wesentlich verschieden.

Aeusserer Widerstand	Cupronelement Spannung in Volt	Fällungselement Spannung in Volt	Differenz
30000 Ω	1,149	—	—
1000	1,131	0,864	0,267
100	1,052	0,798	0,254
10	—	0,490	—
1	0,828	0,257	0,571
1,0	0,396	0,026	0,376

Es sei hervorgehoben, dass eine Stromentnahme von 1 Amp., wie in den vorstehenden Versuchen geschehen ist, bereits eine Ueberbeanspruchung einer Cupronplatte von diesen Dimensionen darstellt, die in der Praxis nicht vorkommt.

Das Potential des Zinks gegen die Lösung liegt beim Cupronelement durchgängig höher als beim Fällungselement. Beide fallen bei sehr starken Stromentnahmen ab und zwar in konstantem Verhältniss.

Aeusserer Widerstand Ω	Cupronelement Zn-Lösung Volt	Fällungselement Zn-Lösung Volt	Differenz
30000	+ 0,996	+ 0,549	0,447
1000	+ 0,985	+ 0,539	0,446
100	+ 0,977	+ 0,510	0,467
10	+ 0,952	+ 0,462	0,490
1	+ 0,903	+ 0,423	0,480
0,1	+ 0,816	+ 0,365	0,451

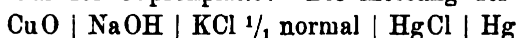
Die Natronlauge drückt also die Zinkionenkonzentration im Cupronelement zwar konstant herab, doch verhält sich die Aenderung der Konzentration in der elektrischen Doppelschicht mit steigender Stromstärke gerade wie diejenige im Fällungselement.

Das Potential der Cupronplatte gegen die Lösung zeigt bei beiden Elementen einen etwas abweichenden Verlauf.

Aeusserer Widerstand Ω	Cupronelement CuO-Lösung Volt	Fällungselement CuO-Lösung Volt
30000	— 0,139	—
1000	— 0,136	— 0,309
100	— 0,094	— 0,258
10	— 0,023	— 0,022
1	+ 0,083	+ 0,181
0,1	+ 0,437	+ 0,303

Nur bei ganz starken Stromentnahmen werden die Zahlen nahezu gleich, in einem Zustand, in welchem an der Platte offenbar irgend eine Polarisation auftritt. Hingegen zeigt sich bei Entnahme schwacher Ströme die Cupronplatte im Fällungselement derjenigen im Cupronelement überlegen. Bei starken Strömen wird das Potential der Cupronplatte bei beiden positiv.

Welchen Einfluss hat nun die Konzentration der Natronlauge auf das Potential der Cupronplatte? Die Messung der Kette



CuO | NaOH | KCl $^1/_1$ normal | HgCl | Hg

ergab:

NaOH	CuO/Hg	CuO
$^5/_1$ normal	0,374	— 0,186
$^1/_1$	0,233	— 0,321
$^1/_{10}$	0,171	— 0,389
$^1/_{100}$	0,163	— 0,397
$^1/_{1000}$	0,153	— 0,407

In der That ist das Potential der Cupronplatten gegen sehr verdünnte Natronlauge von der Grössenordnung des beobachteten Potentials bei den Fällungselementen während sehr geringer Stromentnahme. Es beträgt dort bei Entladungen durch 100 bis 1000 Ω — 0,258 bis — 0,309. Bei diesen Entladungen kann somit die Konzentration der Natronlauge um die Cuproneelektrode herum $^1/_1$ normal werden. Bei der Entladung des Elementes durch 10 Ω müsste sie jedoch bereits weit über 5fach normal sein und es rührt hier der Abfall von den enormen Konzentrationen von Natronlauge her, die sich bei der Entladung an der Grenzschicht ausbilden. Bei der Entnahme von ganz starken Strömen tritt aber noch eine andere Reaktion auf.

Das beobachtete Potential nähert sich dann nämlich dem Werthe von Wasserstoff gegen eine Alkalilösung. Derselbe ist für eine normale Lösung von Alkali + 0,52. Zwar erhöht er sich für eine 5fach normale Lösung noch etwa auf 0,55, jedoch ergiebt sich nach Abzug von 0,186 die Zahl 0,364, welche in der That der gefundenen entspricht. Es ist somit wahrscheinlich, dass bei derartigen Inanspruchnahmen der Cupronplatte diese sich oberflächlich mit Wasserstoff belädt, und sich ähnlich wie eine Akkumulatorplatte bei zu hohen Entladungsstromstärken verhält.

Andere Fällungselemente.

Nach voranstehenden Prinzipien lassen sich auch andere Fällungselemente zusammenstellen. Es ergeben sich z. B. folgende elektromotorische Kräfte:

Cadmiumelement	0,632 Volt
Eisen	0,297 „
Magnesium	1,528 „

und man erhält aus allen diesen die entsprechenden Hydroxyde niedergeschlagen.

Im Allgemeinen arbeiten die Fällungselemente bei geringen Stromentnahmen bis 0,5 Amp. auf 100 qcm Elektrodenoberfläche recht gut. Doch scheinen sie wenig geeignet, die gewöhnlichen Zellen zu verdrängen. Die Verwendung neutraler und zugleich billiger Lösungen, wie Kochsalz u. dergl. ist freilich angenehm, aber diese Bequemlichkeit wiegt kaum die Nachtheile auf, welche in der geringen elektromotorischen Kraft und in der häufigen Entleerung des Hydroxydschlammes liegen.

Anschliessend an die Ausführungen von R. Lorenz bemerkt Fr. Vogel (Z. f. Elektroch. **4**. 372), dass er schon früher gelegentlich der Untersuchung von Zink-Bleisuperoxyd-Akkumulatoren beobachtet habe, wie die Zinkplatten nach der Entladung mit einer Schicht von gallertartigem Zinkoxydhydrat bedeckt gewesen seien.

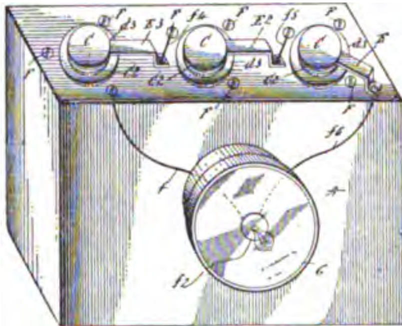
Die gewöhnlichen galvanischen Elemente sind immer noch ein bevorzugter Gegenstand der Bemühungen vieler „Erfinder“, obgleich dabei naturgemäss nicht mehr viel zu holen ist. Die Erfindungen erstrecken sich meist auf zwecklose, oft auf sinnlose Aenderungen, und wenn ihnen ein Erfolg beschieden ist, so ist es häufig ein unfreiwilliger Heiterkeitserfolg. Um diese zweifelhafte Ehre bewerben sich deutsche Elektriker in unverhältnissmässig viel geringerer Anzahl als ausländische, ein Umstand, auf den schon das Jahrbuch für 1897 mit Genugthuung hingewiesen hat.

Das Engl. Patent Nr. 7193 (1898) von A. J. Boult beschreibt eine Voltasche Säule aus Zink und Kupfer. Das Kupfer liegt in einem Beutel, der mit Graphit oder Kohle angefüllt ist, das Zink umschliesst als Cylinder diesen Beutel. Wird nun diese Kombination in reines Wasser, Fluss-, Bach-, See- oder Salzwasser getaucht, so soll sich ein Strom von 5,5 bis 6 Ampère bei einer E. M. K. von 0,8 Volt entwickeln; bei geringerer Leistung soll ein solches Element 40 Tage lang ununterbrochen gearbeitet haben (Telephondienst), und soll dann noch, ohne merkliche Polarisation (!) zu zeigen, eine Schelle betrieben haben. Das war recht brav von dem Element!

Für die vielfachen Versuche, an Elementen **mechanische Verbesserungen** anzubringen, sowie **Form und Anordnung der Elektroden** zu ändern, mögen einige Beispiele angeführt sein.

Bei der Batterie von Fuller (Engl. Pat. Nr. 4903 [1898]) können die einzelnen Zellen durch Umdrehen entleert werden, so dass die Erregerflüssigkeit ausser Berührung mit den Elektroden kommt. (Fig. 25—30.) Das Gehäuse A aus Hartgummi, emaillirtem Aluminium oder ähnlichem isolirenden Material ist durch Horizontal- und Vertikalwände $a\,a2$ in sechs Kammern getheilt. Die Scheidewände $a2$ ruhen auf seitlichen Stützen $a3$ $a7$ auf, die aus passendem, nichtleitendem Material bestehen. Die drei oberen Kammern $a5$ (Fig. 26) dienen als Zellen, die unteren als Sammelraum für die Flüssigkeit. Die Kohlenpole B der Batterie tragen seitliche Oeffnungen b (zur besseren Cirkulation der Flüssigkeit) und sind durch Ringe $a8$ und Schrauben F an dem Deckel des Gehäuses befestigt. Die Zinkpole D sind durch Bolzen d mit Hartgummihülsen $d2$ verschraubt, auf denen Unterlegscheiben $d3$ ruhen. Letztere tragen die bei $C2$ gerillten Knöpfe C, in deren Rillen die Federn $E\,E2\,E3$ schleifen. $E2$ und $E3$ sind durch Drähte $f5$ $f4$ mit den positiven Polen des ersten bezw. zweiten Elements verbunden. Im Ruhezustande nimmt die Batterie die in Fig. 25 und 26 angegebene Lage ein; zum Gebrauche wird sie umgekehrt.

Fig. 25.



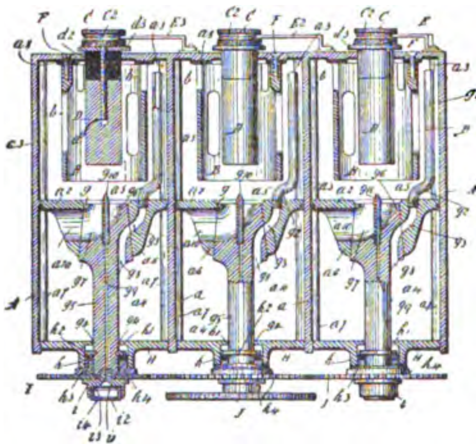


Fig. 26.

Die Zwischenwände $a2$ erweitern sich nach unten röhrenförmig, einerseits nach $a2\,a6$ und bilden den Hohlraum $a10$; anderseits führt durch $a2$ die Oeffnung $g3$, in welche das Rohrstück $g2$ eingeschraubt ist. Die Mitte jeder Wand $a2$ ist bei g konisch ausgebohrt. Der Boden der Sammelräume $a4$ wird gebildet von drei Kappen H, welche bei $g4$ ausgebohrt sind und auf isolirenden Ringen und Flanschen $h\,h2\,h3\,h4$ die Zahnräder I tragen. Durch die Oeff-

nung *g4* führt eine Achse *g5*, welche an ihrem inneren (oberen) Ende sich konisch erweitert und genau in die konische Bohrung *g* von *a2* passt. In dem Konus befinden sich die den Oeffnungen *a10 g3* entsprechenden Bohrungen *g7 g8*. Die Achse ist der Länge nach fein durchbohrt (*g9*) und trägt auf dem konischen Ende das Röhrchen *g10*. Diese Bohrung dient dazu, um den sich bildenden Gasen den Austritt aus den Zellen zu gestatten. Sie endigt über einem fein durchlöcherten Gummidiaphragma *i1*, das in einer Flansche *i* durch die Scheibe *i3* und die Kappe *i2* befestigt ist. Letztere ist mit feinen Löchern *i4* versehen, durch die die Gase entweichen. Dreht man die Achsen *g5* um 90°, so werden die Kammern *a4* gegen die Zellen *a5* luftdicht abgeschlossen, und zum gleichzeitigen Betriebe der drei Achsen dienen die Zahnräder *I*, welche zusammen von dem Handrade *J* aus gestellt werden.

Fig. 27.

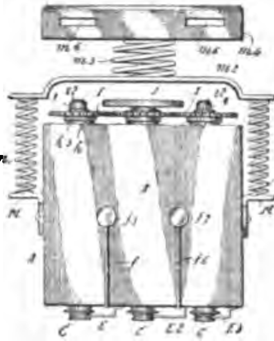


Fig. 28.



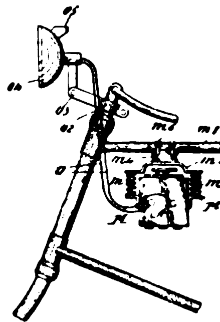


Fig. 29.

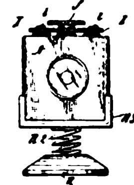


Fig. 30.

Will man die Batterie ausser Thätigkeit setzen, so dreht man sie um ihre horizontale Achse um 180°; die Flüssigkeit fliesst sodann durch die Oeffnungen *a10* in die Kammern *a4*, während die in letzteren befindliche Luft durch das Rohr *g2* entweicht. Hierauf dreht man die Achsen *g5* um 90°, wodurch Flüssigkeit und Elektroden voneinander abgesperrt sind.

Von den Polklemmen führen die Drähte *f f6* zu einer in den Reflektor *G* eingesetzten kleinen Glühlampe *f2* oder (Fig. 27) zu zwei Klemmschrauben *f3 f7*, wenn man den Strom für andere Zwecke verwenden will.

Um ein gründliches Vermischen der Flüssigkeit ohne Schädigung der Batterie zu erzielen, hängt man das Gehäuse *A* an drehbaren Winkelstücken *M* durch Federn *m* an einem Metallstreifen *m2*

auf, der seinerseits durch die Feder *m 3* an dem Bügel *m 4* hängt. Die obere Fläche des letzteren ist zur Befestigung an einem Fahrradrahmen bei *m 5* ausgefräst. Durch die Oeffnungen *m 4* wird der Bügel mittels Lederriemens *m 7* angeschnallt. Will man die Batterie nicht aufhängen, sondern stellen, so setzt man sie in einen starken Rahmen *R 3* (Fig. 30), der durch Federn *R 2* auf dem Bügel *R* ruht.

Das Engl. Pat. Nr. 12321 (1898) von E. Edwards beschreibt ein Daniellelement mit cirkulirendem Elektrolyten. Zwischen dem Zink und dem Kupfer ist, wie aus den Fig. 31 bis 37 ersichtlich, nur ein schmaler Zwischenraum, durch welchen Kupfersulfatlösung durchgetrieben wird; dieser Zwischenraum ist von einer kleinen

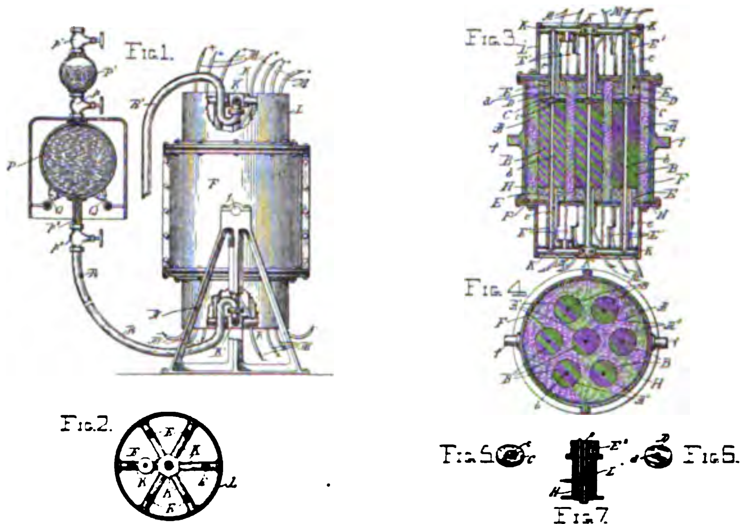


Fig. 31 bis 37.

porösen Thonplatte, die als Diaphragma dient, gerade ausgefüllt. In Folge dieser Einrichtung soll die Entfernung zwischen Zink und Kupfer stets gleich bleiben, demgemäss der innere Widerstand und die elektromotorische Kraft konstant bleiben, da sich dieser Zwischenraum nur verschiebt. Das Element wird sicher nicht lange arbeiten, es wird sich mit schwammigem Kupfer verstopfen, und damit hat die Cirkulation ein Ende. Viel unpraktischer und komplizirter kann man eine Daniell-Batterie kaum konstruiren.

Collins & Cogan wollen elektrische Elemente oder Batterien mehr transportabel machen (Engl. Pat. Nr. 557, 1896), indem sie den Zwischenraum zwischen den Elektroden mit präparirter Kokosnussfaser ausstopfen. Die Fasern werden zu diesem

Zwecke mit Schwefelsäure oder Alkalilauge behandelt, um Fett, Oel und Unreinigkeiten zu entfernen. Nach dem Trocknen wird die Faser pulverig und porös und saugt leicht den Elektrolyten auf. Der Widerstand einer so hergerichteten Zelle soll nur wenig höher sein als der in derselben Zelle ohne die Fasern; auch soll die Haltbarkeit der Fasern ziemlich gross sein. Um die Zeit der Präparation der Faser abzukürzen, soll sich ein Zusatz von 25 %! Sago als vortheilhaft erwiesen haben.

Das Engl. Pat. Nr. 5912 (1898) von G. Laura betrifft eine Nachbildung des Siemens und Halske'schen Daniellelements; als Neuerung lässt sich der Erfinder dazu ein Diaphragma aus pulverisirten Pflanzentheilen patentiren; z. B. Eibisch, Kamille, Moos u. s. w.; warum nicht Lorbeer?

Eine Verbesserung des Leclanchéelements will Mathieu (Engl. Pat. Nr. 20035 von 1896) dadurch erreichen, dass er die Oberfläche der Kohlenelektrode vergrössert. Aus zwei runden Kohlenplatten und einer grossen Anzahl von Kohlenstäben wird ein cylintdrischer Käfig gebildet, der mit einem grobgepulverten Gemenge von Braunstein und Kohle gefüllt ist und umschlossen wird von einem Zinkcylinder. Der Erfolg dürfte in keinem richtigen Verhältnisse zu den Mehrkosten gegenüber einem gewöhnlichen Leclanchéelemente stehen.

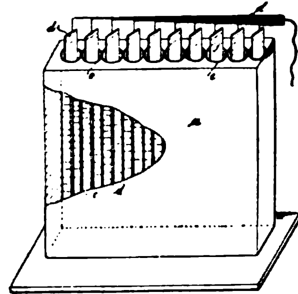


Fig. 38.



Fig. 39.

Ganz unbrauchbar erscheint die Art und Weise, wie C. W. Hertel (D. R.-P. Nr. 93978 von 1897) in einem Zink-Kohleelement die Kohlenplatte ausbildet. Die Hohlräume der Platte enthalten Kupferstreifen als Stromableiter, wie Fig. 38 und 39 zeigen, und Kupferoxyd als Depolarisator; als Elektrolyt soll Kalilauge dienen.

Ueber Elemente mit **neuen Elektrolyten, neuen Depolarisatoren** und **neuen chemischen Reaktionen** ist wenig zu bemerken.

Genaue Angaben über eine Modifikation des Warren de la Rue'schen Elements macht H. Jahn (Wiedem. Ann. 63, [Jubelband] 45). Das ursprüngliche Element hat die Form Ag, AgCl | $ZnCl_2$ aq, Zn. Da $ZnCl_2$ unbeständig ist (Bildung von basischen Salzen) und ein Ansäuern nicht angängig, benutzt Verf. statt dessen das Doppelsalz K_2Cl_2, $ZnCl_2$. Von vier dieser in ein Kalorimeter

eingesetzten Elemente maass Verf. durch Stromentnahme bei 100 Ω die Stromwärme und die in der Zelle entwickelte Wärme, deren Summe, die Gesammtwärme, sich bei zwei Versuchen für 0,01 Amp. zu 36,28 ergab. Spannungsmessung ergab 4,0544 Volt, was für 0,01 Amp. eine Stromwärme von 34,48 cal. ergiebt; 1,80 ist also die Wärmemenge in der Batterie. Nach diesen Messungen ist die E. M. K. des betr. Elementes bei der Temperatur t^0 C.

$$E = 1{,}0136 - 0{,}000194\ t \text{ Volt.}$$

Sämmtliche Messungen wurden im Eiskalorimeter ausgeführt.

Ein galvanisches Element erwähnt M. A. Wischnegorsky im Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 30, 11 (1898). Das Element besteht aus Kobalt und Zinn in Schwefelsäure mit doppeltchromsaurem Kali und giebt einen bedeutenden Strom; das Kobalt ist positiv. Ohne Zusatz des $K_2Cr_2O_7$ fliesst nur ein schwacher Strom im umgekehrten Sinne. Numerische Daten sind nicht angegeben.

Im Wesentlichen bereits bekannte Thatsachen bringt das Engl. Pat. Nr. 14112 (1898) von Peters. Als besonders wirksamen Depolarisator verwendet der Erfinder elektrolytisch aus den niedrigeren Oxyden dargestelltes Bleiüberoxyd, welches auf der positiven Platte des Elements durch eine Bleiplatte nach Art einer Akkumulatorenplatte festgehalten wird oder den positiven Pol in einer Thonzelle umgiebt. Als negativer Pol wird Zink, Eisen oder Zinn verwendet, auch amalgamirt; bei Trockenelementen amalgamirtes Zinn. Ein derartig gebautes Element vereinigt gewisse Vorzüge des Akkumulators in sich, nämlich Konstanz des Stromes und, solange die Platte noch mit PbO_2 bedeckt ist, auch hohe elektromotorische Kraft. Wenn das PbO_2 völlig reduzirt ist, wird es elektrolytisch regenerirt und ist dann gebrauchsfertig. Der Erfinder vergleicht durch einige Zahlen die Kosten der Stromerzeugung mit verschiedenen Generatoren: während mit einer Dynamomaschine der Preis für ein Kilowatt 0,16 Mk. kostet, bei einem Akkumulator 0,22 Mk. und bei einem Bunsenelement 3,12 Mk, beträgt derselbe bei einem Element genannter Konstruktion bei Anwendung einer Eisenplatte 0,36 Mk. und bei einer Zinkplatte 0,68 Mk. Die Kombination $PbO_2 - Zn$ giebt eine Spannung von 2,5 Volt, die von $PbO_2 - Fe$ 1,9 Volt und die von $PbO_2 - Sn$ 2,0 Volt. Die Spannungsabnahme betrug während der Entladung 5%.

Ein ganz ähnlicher Gedanke liegt dem Primärelement mit auswechselbaren und regenerirbaren Elektroden zu Grunde, welches O. R. von Burgwall und L. Ofenschüssl (D. R.-P. Nr. 93427 von 1896) konstruiren, um an Orten, wo die Ladung eines Akku-

mulators unmöglich ist, dennoch stärkere elektrische Ströme zur Verfügung zu haben. Die positiven Platten sind die Bleisuperoxydplatten wie im Akkumulator, die negativen bestehen aus Zink, Eisen, Aluminium oder Magnesium. Als Elektrolyt dient Wasser mit einem Gehalt an Alkalien oder Säuren.

Die Aufgabe, Primärelemente zu konstruiren, welche den Akkumulator dadurch ersetzen können, dass auswechselbare Platten an dem einen Orte Strom liefern, an dem andern, wo billige elektrische Energie vorhanden ist, wieder regenerirt werden, und so gewissermaassen einen Transport der werthvollen elektrischen Energie in Gestalt chemischer Energie ermöglichen, erscheint zweifellos einer Bearbeitung werth und keineswegs aussichtslos. Allein die oben erwähnten beiden Lösungen des Problems dürften entschieden unzureichend sein.

Trockenelemente sind bekanntlich zur Zeit die technisch wichtigste Art galvanischer Zellen; wo es sich um eine Stromquelle handelt, welche ohne Wartung jahrelang schwache, jeweils nur kurz dauernde Ströme liefern soll, sind sie einstweilen unersetzlich.

Eine von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt vorgenommene Prüfung hat ergeben, dass die von der Firma Siemens & Halske in Handel gebrachten Trockenelemente Patent Hellesen sich durch vorzügliche Eigenschaften auszeichnen; sie besitzen grosse Dauerhaftigkeit, rasches Erholungsvermögen, gute Depolarisation, geringen inneren Widerstand und für Trockenelemente eine ganz unerwartet hohe elektrische Leistungsfähigkeit.

Die nämlichen Vorzüge rühmt F. B. Crocker, Professor an der Columbia-Universität den „OK“-Elementen nach, welche von der Non-Polarizing Dry Battery Company, New York City hergestellt werden und von ihm eingehend untersucht worden sind. Eine Zelle der Type *B* (Maasse fehlen in dem Referate) lieferte mit einer Klemmenspannung von 1,1 Volt einen Strom von 0,22 Amp. 88 Stunden lang; eine andere gab bei 0,55 Amp. Entladestrom 18,2 WSt. ab, worauf ihre E. M. K. auf 1,33 Volt gesunken war, aber sich rasch wieder auf die ursprüngliche Höhe (1,5 Volt) hob, da das Element noch einen beträchtlichen Energievorrath besass.

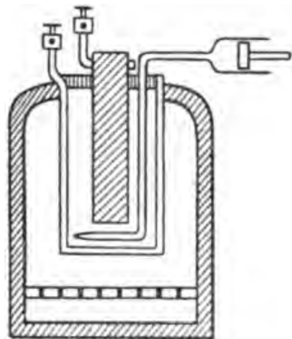
Aehnliche Leistungsfähigkeit wiesen auch die von W. Roche in New York gebauten Trockenelemente auf.

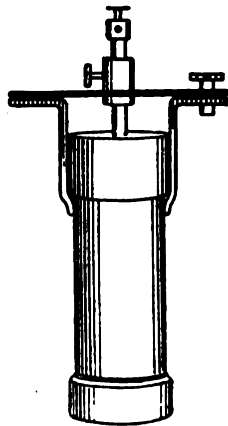
Clark empfiehlt in dem Engl. Pat. No. 11212 von 1896 ein Gemisch aus 3 Theilen Traganthgummi und 1 Theil Sägespänen als Füllmasse; im Uebrigen ist sein Element eine Leclanchézelle, deren

Salmiaklösung durch die obige mit Salmiaklösung getränkte Masse ersetzt ist.

Den Bestrebungen, **unmittelbar aus Kohle Elektricität zu erzeugen,** wird, wie leicht begreiflich, stets lebhaftes Interesse entgegengebracht, nur schade, dass die thatsächlichen technischen Erfolge den grossen Worten der Erfinder ganz und gar nicht entsprechen und am besten gekennzeichnet werden durch das Urtheil: Leistungen gering, Phantasie gewaltig.

Mit einem alten Bekannten, dem Kohlenelemente von Jacques (dieses Jahrbuch 1896, 91 und 105—112; 1897, 155—172) befassen sich noch immer eine grosse Anzahl von amerikanischen und englischen Elektrikern. Die Veröffentlichungen von Anthony, Thomson, Reed, Helleeg und Hall dürfen als unwesentlich übergangen


Fig. 40.


Fig. 41.

werden; nicht so eine experimentelle Untersuchung dieses Elements von Langley, Rosewater und Oldham im Journ. Franklin Instit 146, 3, S. 224. Fig. 40 u. 41 zeigen den im Jacques'schen Patente beschriebenen Bau des Apparates; er setzt sich zusammen aus einem geschlossenen Ofen, der einen eisernen Cylinder von 15 cm Durchmesser und 60 cm Tiefe anheizt. Der Cylinder ist mit KOH oder NaOH gefüllt, das durch den Ofen zum Schmelzen gebracht wird. In das geschmolzene Alkali taucht ein Kohlenprisma von 7,5 cm Dicke und 50 cm Länge, das aus einzelnen Stäben zusammengesetzt ist und zur Vertreibung eingeschlossener Gase vorher erhitzt wird.

Um die Wirkung des Elements zu erhöhen, wird durch eine eiserne Röhre mit rosettenförmiger Düse ein Luftstrom eingepresst, der das flüssige Alkali durcheinander rührt und gleichzeitig Sauer-

stoff zuführt, der nach Jacques' Angaben zum Eintritt der chemischen Reaktion erforderlich ist.

Die oben genannten Verfasser suchen experimentell zu entscheiden, ob der Strom des Elements elektrochemischen oder thermoelektrischen Ursprungs ist, oder ob etwa neue Annahmen zur Erklärung gemacht werden müssen.

Um die Ursache der Stromerregung zu ermitteln, wurden mit folgenden Theilen des Elements Versuche angestellt:

A. Ofen,
B. Eisencylinder,
C. Pyrometer,
D. Luftgebläse,
E. Gasbrenner,
F. Verschiedenen später erwähnten Apparaten.

A. Der Ofen war aus Ziegelsteinen erbaut und umschloss in seiner Mitte einen in Ziegelstücken eingebetteten Eisencylinder. Zum Heizen diente ein Mehrbrenner für Gas, dessen Verbrauch genau regulirt werden konnte. Die Temperatur des Ofens liess sich dadurch beliebig einstellen und konstant halten.

B. Der Cylinder war 30 cm lang und maass 10 cm im Durchmesser. Als Material diente ein unten verschlossenes Dampfrohr, an dessen oberem Ende zwei rechtwinklige Eisenstücke angenietet waren, die als Griffe und als Endklemme dienten (Fig. 41). Wegen der Kürze des Cylinders wurde über die obere Oeffnung ein weiteres Rohr aufgesetzt. Quer auf die beiden Winkelstücke wurde ein Metallstreifen geschraubt, welcher eine isolirte Messingröhre trug. Diese endigte oben in eine Klemme und diente als Halter für die zu untersuchenden Stäbe.

C. Pyrometer. Die Temperatur des geschmolzenen Alkalis wurde mit einem Siemens'schen Pyrometer gemessen, dessen Wirkung wie bekannt, auf der Widerstandsänderung eines Platindrahtes bei verschiedenen Temperaturen beruht. Das Instrument setzte sich zusammen aus einer 18 mm-Röhre von Eisen, 60 cm lang, durch welche, mittels Asbest isolirt, ein Thonrohr führt. Auf dessen unteres Ende ist ein Platindraht spiralförmig aufgewickelt; das eine Ende des Drahts führt durch die Thonröhre, das andere in einer Asbestumhüllung zwischen Thon- und Eisenrohr. Beide Drähte endigten in Kupferklemmen an dem oberen Ende des Eisenrohres.

Indem man die Stromstärke in der Platinspirale konstant hielt, wurde die mit dem Widerstand und daher mit der Temperatur in einfachem Verhältniss variirende Spannung an einem geeigneten

Spannungsmesser beobachtet. Die Theilung desselben gestattete, direkt Temperaturen abzulesen. Die Kalibrirung geschah durch gleichzeitiges Eintauchen des Pyrometers und eines genauen, bis 350° graduirten Quecksilberthermometers in ein Oelbad. Der Strom wurde während sämmtlicher Versuche durch einen Rheostaten auf 0,25 Amp. konstant gehalten und Temperatur und Spannung gleichzeitig abgelesen. Bis zum Entflammungspunkt des Oelbades, 350° C., wurden zwei Kalibrirungen ausgeführt. Die Ablesungen wurden in Form einer Kurve zusammengestellt, deren Koordinaten Spannung und Temperatur waren, und die Mehrzahl der Punkte durch eine gerade Linie miteinander verbunden. Die Kurve wurde abgebrochen, als man die der Schmelztemperatur des Zinks entsprechende Spannung ablas, und da diese Temperatur bekannt ist, so ergab sich ein neuer Punkt, der mit der Linie sehr genau übereinstimmte. Durch ein 6 mm-Rohr, das in eine Reihe feiner Oeffnungen endigte, wurde in die Schmelze Luft eingepresst. Die Stromanordnung ergiebt sich aus Fig. 42.

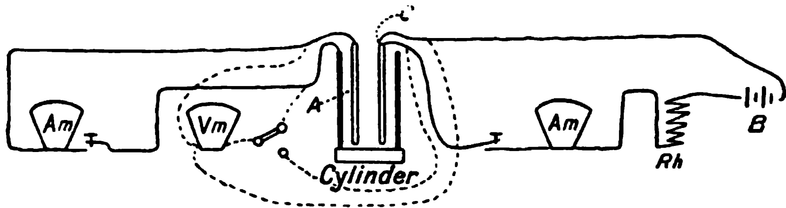


Fig. 42.

Es werden zwei Strommesser *Am* benutzt, die Ablesungen auf $^1/_{1000}$ und auf $^1/_{30}$ Ampère gestatten, ferner ein Spannungsmesser *Vm* mit Eintheilung in $^1/_{30}$ Volt. Den Stromkreis des Pyrometers *C* bildeten eine Batterie *B* und ein Rheostat *Rh*. Durch einen Umschalter liess sich der Spannungsmesser sowohl in den Stromkreis des Pyrometers wie in den der Zelle einschalten; er zeigte daher entweder die Temperatur oder die Spannung der Zelle an. *A* ist der zu untersuchende Stab. Die Ablesungen geschahen in allen Fällen in gleicher Reihenfolge: 1. Die Spannung des Elements wurde bei offenem Stromkreis abgelesen und ist in den Diagrammen mit „Volts" bezeichnet. 2. Die Intensität des Zellenstromes wurde bei eingeschaltetem Strommesser beobachtet und im letzten Diagramm als „Ampères" eingetragen. 3. Die Stromstärke im Pyrometer-Stromkreis wurde auf 0,25 Amp. eingestellt und die Spannung bezw. ihr Temperatur-Aequivalent abgelesen, das in den Diagrammen als „Temp." bezeichnet ist.

Um hierbei Unsicherheiten zu vermeiden, sind die „+" und „—" Zeichen in den Kurven derart gewählt, dass bei Versuchen mit Stäben aus Kupfer, Eisen oder Kohle der Stab mit der einen Klemme und der Eisencylinder mit der anderen Klemme des linken Stromkreises (Fig. 42) verbunden wurde und die Richtung des den Stab verlassenden Stroms dieselbe war wie bei einem gewöhnlichen Element-Strom, dessen Zinkpol mit „—" bezeichnet wird. Der Cylinder war zur Erde abgeleitet und hatte daher das Potential *O*.

Sieben Versuche wurden in folgender Reihenfolge ausgeführt:

1. Kupferstab, ohne Luftzutritt,
2. „ mit „
3. Eisenstab, ohne „
4. „ mit „
5. Kohlenstab, mit „
6. „ ohne „
7. „ „ „ aber mit einem Zusatz von Natriumnitrat zum geschmolzenen Alkali.

Sämmtliche Materialien waren gewöhnlicher, käuflicher Qualität, da nur diese bei der praktischen Verwendung aus Billigkeitsgründen in Betracht kommen konnten. Aus demselben Grunde wurden Versuche mit chemisch reinen Materialien nicht angestellt, da die Experimente nicht wissenschaftliches, sondern mehr technisches Interesse hatten.

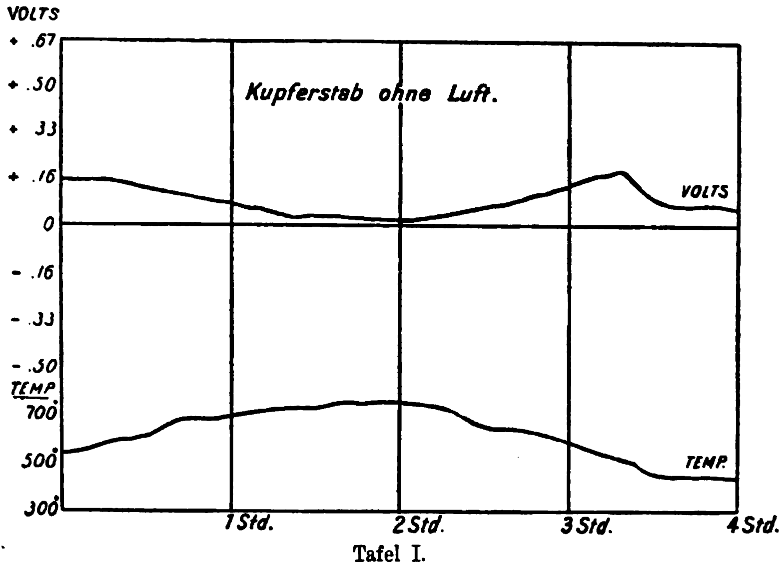
Beim ersten Versuche wurde ein polirter 13 mm-Kupferstab verwendet, der während der Operation sich mit einen dünnen Häutchen von Oxyd bedeckte; vor dem zweiten Versuch wurde es aber nicht entfernt.

In Tafel I nähern und entfernen sich die Spannungs- und Temperaturkurven voneinander, d. h. bei steigender Temperatur sinkt die Spannung und umgekehrt; dasselbe ist mit der Stromstärke der Fall (siehe Kurve V, Tafel VIII).

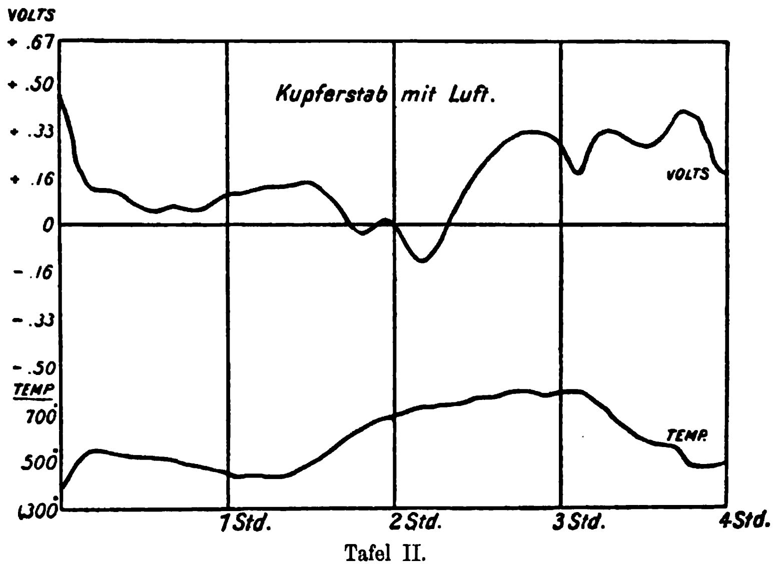
Beim Versuch 2 wurde derselbe Kupferstab benutzt und soviel Luft eingeleitet, dass das Alkali nicht aufspritzte. Die Resultate sind in Tafel II und Tafel VIII, Kurve VI, eingetragen. Auch hier sinkt die Spannung bei steigender Temperatur und umgekehrt. Die Intensitätskurve VI ähnelt der in Tafel II, mit dem Unterschied, dass nach 2 Std. 25 Min. sie ihren höchsten Werth erreicht; beide Kurven werden hierbei zweimal negativ.

Zum dritten Versuch diente ein 13 mm-Eisenstab; demnach bestanden beide Elektroden aus demselben Metall, so dass kein Strom hätte auftreten sollen. Es wurde aber ein Spannungsunter-

schied wahrgenommen; Spannung und Intensität sind in Tafel III und Kurve VII, Tafel VIII, eingetragen. Letztere Kurve zeigt die Eigenthümlichkeiten einer thermoelektrischen Erscheinung, indem



Tafel I.

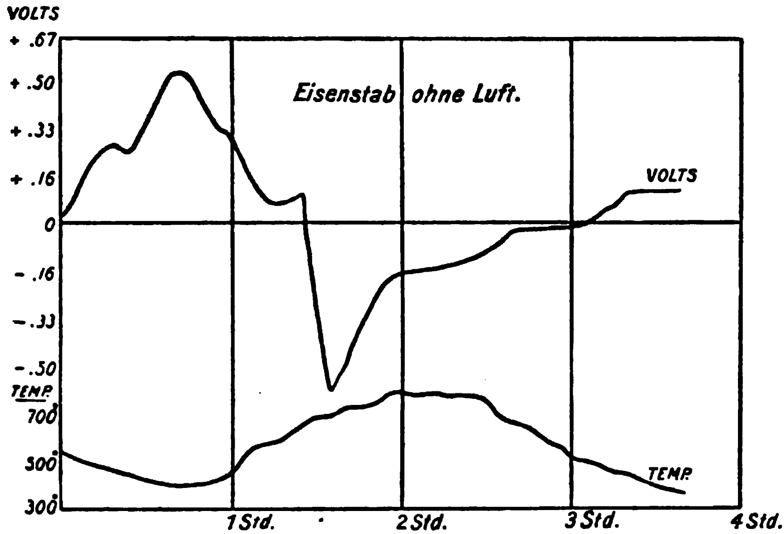


Tafel II.

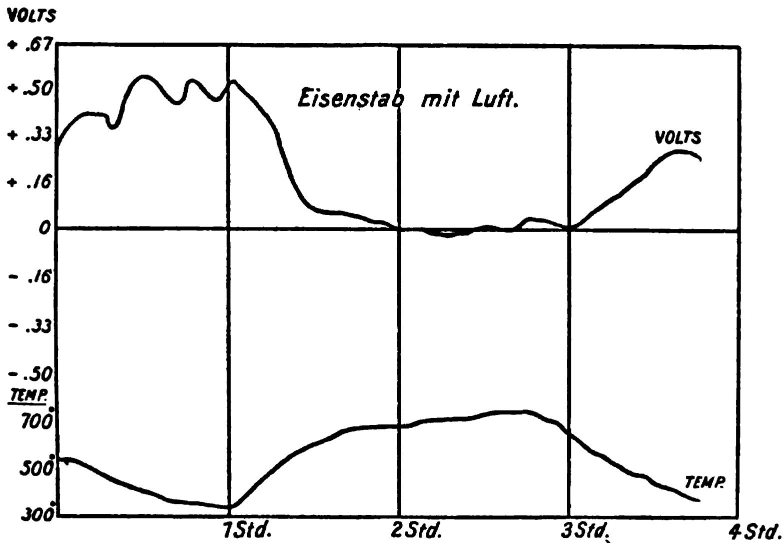
der Strom innerhalb 10 Minuten aus einem positiven Werth in den höchsten bisher beobachteten negativen Werth von 4,5 Amp. übergeht.

Die Versuche 4, 5 und 6 weisen dieselben Beziehungen zwischen steigender Temperatur und fallender Spannung auf; bemerkenswerth

ist, dass die Spannung zwischen Kohle und Eisen nicht wesentlich grösser ist als die zwischen Eisen und Eisen, wie aus den Tafeln III und VI hervorgeht. Diese Thatsache steht in direktem Widerspruch



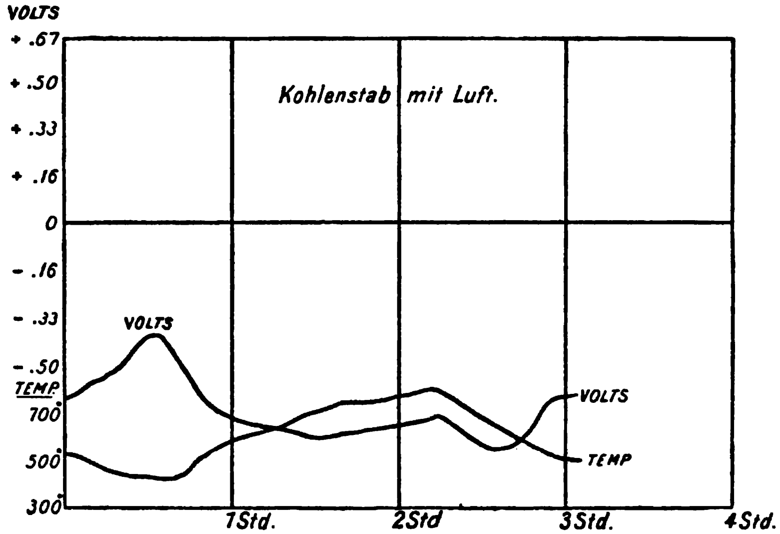
Tafel III.



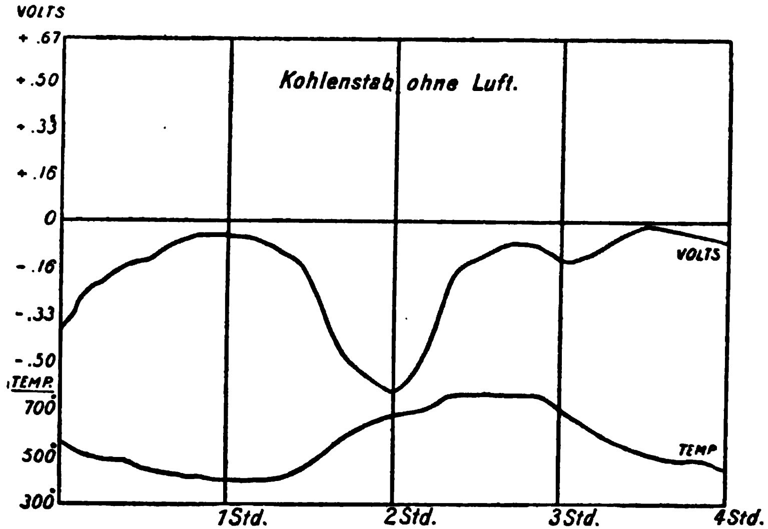
Tafel IV.

mit der Theorie von Jacques; doch wurde, um die von ihm aufgestellte chemische Theorie nochmals zu untersuchen, ein siebenter Versuch angeschlossen, bei welchem dem geschmolzenen Alkali etwas Natriumnitrat zugesetzt wurde. Wird der Strom in Folge der

Oxydation der Kohle erregt, wie Jacques behauptet, so muss durch die Sauerstoffabgabe des Nitrats eine Spannungserhöhung eintreten. Statt dessen zeigt aber Tafel VII eine Abnahme derselben.



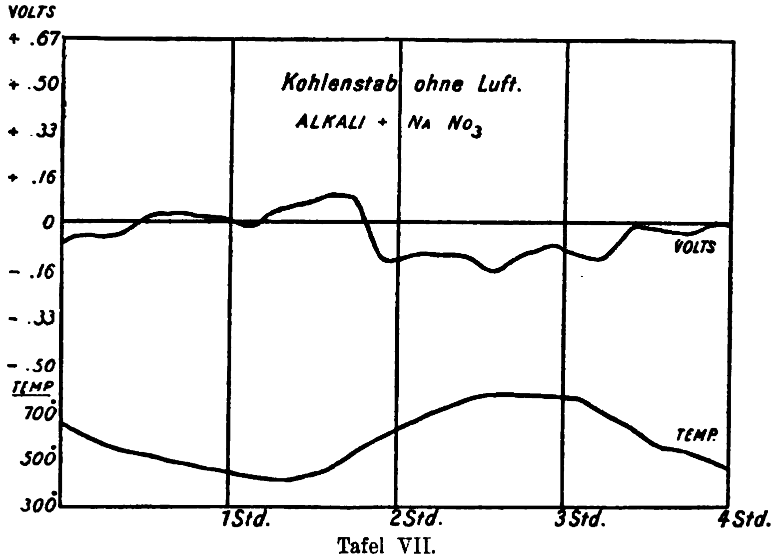
Tafel V.



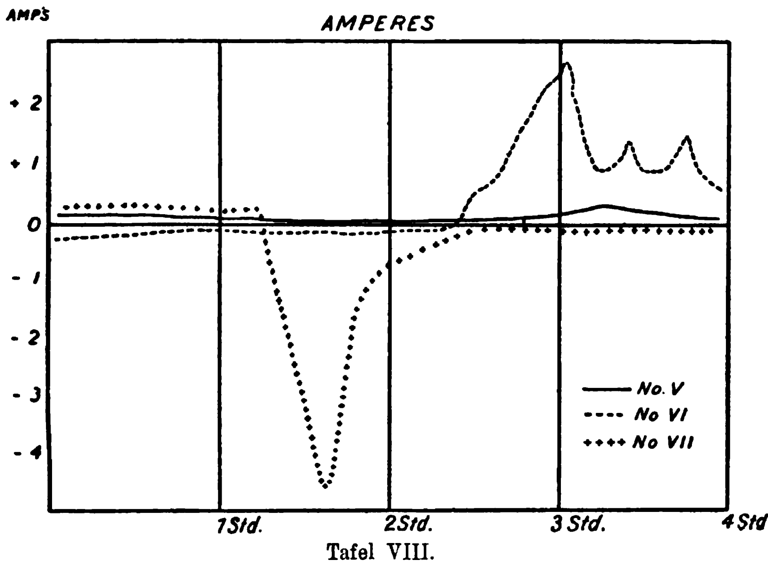
Tafel VI.

Aus diesen Beobachtungen wird der Schluss gezogen, dass die von dem Elemente gelieferten Ströme rein thermoelektrischer Natur sind. Damit steht die Auffassung von C. Liebenow und L. Strasser

in direktem Widerspruch (dieses Jahrbuch **4**. 158—172; Zeitschr. f. Elektroch. **3**. 353); sie erklären die Stromlieferung des Jacques-Elementes durch galvanische Vorgänge und dürften sich kaum ver-



Tafel VII.



Tafel VIII.

anlasst sehen, von ihrer auf sorgfältige und streng folgerichtige Versuche gegründeten Ansicht abzugehen, umsomehr, als ihre Untersuchungen eine Widerlegung der Arbeiten von Reed und von

Andrews (Jahrb. 3. 105—112) bilden, welche sich gleichfalls wie Langley, Rosewater und Oldham für die thermoelektrische Stromerzeugung aussprechen.

D. Tommasi hat früher (Jahrb. 3. 92) ein etwas abenteuerliches Kohlenelement Kohle | Kochsalzlösung | poröse Scheidewand | Bleisuperoxyd | Kohle beschrieben und verwahrt sich (Bull. Soc. chim. de Paris [3] 17, 963) gegen die Ansicht von Reed, nach welcher in den vom Verf. konstruirten Zellen die Elektricitätserzeugung durch Einwirkung des Natriumchlorids auf das Bleisuperoxyd der einen Elektrode, nicht auf die aus reiner Kohle bestehende andere Elektrode zurückzuführen sei. Näheres Eingehen auf den Streit verlohnt sich nicht, da das in Rede stehende Element werthlos ist.

Als unbrauchbar für die direkte technische Gewinnung von Elektricität aus Kohle muss das Element von Blumenberg gelten (U. S. A. P. Nr. 599094 vom 15. Febr. 1898): Ein kupferner Kessel enthält einen geschmolzenen Elektrolyten, bestehend aus Nitraten oder Hydraten der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle, in welchem neben Flussmitteln wie Kryolith, Metalloxyde aufgelöst sind, welche leicht Sauerstoff aufnehmen und abgeben können. In diesen Elektrolyten taucht von oben der aufzulösende Kohlenpol ein. Ein in derselben Feuerung, in welcher der kupferne Schmelzkessel des Elements hängt, angeordneter Dampfkessel liefert überhitzten Wasserdampf für den Elektrolyten. Durch diesen überhitzten Wasserdampf sollen die durch die Wirkung des Kohlenstoffes reduzirten Metalloxyde wieder regenerirt werden. (Fig. 43.)

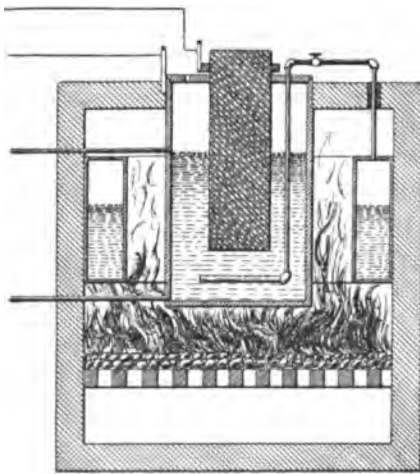


Fig. 43.

J. L. Dobell hat verschiedene Patente auf Kohlenelemente genommen: Nach dem Engl. Pat. Nr. 25036 (1896) befindet sich in einem eisernen Gefäss geschmolzenes Nitrat; darein taucht eine Thonzelle, welche mit geschmolzenem Blei gefüllt ist, und in dieses taucht Kohle. Das Nitrat liefert Sauerstoff, dieser soll das Blei zu Bleioxyd oxydiren und dieses zuletzt von der Kohle wieder zu Blei reduzirt

werden. Das ganze System wird von aussen geheizt. Wie lange eine Thonzelle hält, ist nicht angegeben. — Nach dem Engl. Pat. Nr. 2272 (1897) wird das geschmolzene Nitrat durch geschmolzene Bleiglätte ersetzt, die Kohle durch beliebiges Brennmaterial. Der Erfinder setzt grosse Hoffnungen in sein neues Element, scheint aber eingesehen zu haben, dass die Thonzelle wenig dauerhaft ist; in dem Engl. Pat. Nr. 4442 lässt er sich nämlich ein Diaphragma für sein Element schützen; es besteht aus einem Gemisch von Magnesia und Borsäure, das gebrannt wird; diese Masse soll von dem geschmolzenen Elektrolyten nicht angegriffen werden.

Ein Kohlenelement von Edison soll nach Angaben von R. Lüders, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Maschinenindustrie, 1898, S. 35, aus einem eisernen, am besten unten kugeligen cylindrischen Gefäss bestehen, welches aufrecht mit seiner unteren Hälfte in einem Glühofen angeordnet ist. In diese Retorte wird irgend eine chemische Verbindung gebracht, etwa ein Oxyd oder Salz, z. B. Eisenoxyd. Auf den eisernen Cylinder wird ein Deckel luftdicht aufgeschraubt, der innen in den Cylinder herabhängend einen Kohlencylinder trägt, aus einer Masse von Koks und Kohlenpulver durch Pressen und Brennen hergestellt, ähnlich wie die zu den Bunsenelementen verwandten Kohlen. Diese Kohle steht mit dem Deckel in metallischer, leitender Verbindung und trägt den einen elektrischen Leitungsdraht, während sich der andere an der Retorte aussen anschliesst. Ferner trägt der Deckel noch einen Stutzen, der dem Saugrohre eines Exhaustors als Anschluss dient. Der Vorgang ist nun folgender: Wird die Retorte und das darin enthaltene Eisenoxyd und der Kohlenstab heftig erhitzt, so greift die zunächst noch in der Retorte befindliche Luft die Kohle an, bildet Kohlenoxydgas, welches das Eisenoxyd kräftig reduzirt, in metallisches Eisen verwandelt und dabei selbst zu Kohlensäure wird; diese zerlegt sich aber an der glühenden Kohle wieder in Kohlenoxyd, dieses reduzirt wieder Eisen, was so lange fortdauert, als noch Kohle und Metalloxyd vorhanden. Dabei soll nun das reduzirte Metall, theils die Retorte, theils den Kohlenstab berührend, zwischen den als Anoden wirkenden genannten Theilen einen kräftigen Strom entwickeln. Die überschüssige Kohlensäure will Edison durch den Exhaustor entfernen, hierdurch gewissermaassen eine Luftverdünnung im Innern des Gefässes erhalten, wodurch sowohl die chemische Reaktion wie der auftretende Strom viel intensiver werden soll. An Stelle des Eisenoxyds sowohl wie an der von Kohle können auch andere Stoffe angewandt werden, welche die oben erwähnte Zusammenstellung und

die günstigste Anordnung kennzeichnen. Es wird betont, dass der erzeugte Strom in Hinsicht seiner Stärke ein sehr kräftiger in Vergleich der angewandten Materialien und Betriebskosten sein, die Methode also die bisher übliche Erzeugung von Elektricität durch Dynamomaschinen in jeder Hinsicht übertreffen soll. Messresultate sind wohlweislich nicht angegeben, denn sie würden ohne Zweifel recht ernüchternd wirken.

Auf dem Gebiete der Gaselemente sind keine Fortschritte zu verzeichnen, welche zu einer Besprechung Veranlassung geben. Der Gegenstand des Engl. Pat. Nr. 9803 (1897) von H. E. de Rufz de Lavison, Gaselement mit heisser Luft als Depolarisator, ist bereits als D. R.-P. Nr. 94141 im Jahrbuch für Elektrochemie **4**. 186 beschrieben.

Liste der im Jahre 1898 patentirten Neuerungen an Elementen.

Deutsche Patente.

Jeanty Nr. 96664.
Heil Nr. 96666.
Krayn und König Nr. 96765.
Moffat Nr. 96766.
Theryc Nr. 97539.
Exner Nr. 98010.
Peters Nr. 98434.
König Nr. 99573.
Krayn und König Nr. 100132.
Menges Nr. 100135.
König Nr. 100554.
Société anonyme Yauli Nr. 101324.

Englische Patente.

Von 1896.

Gauzeuté Nr. 13100.
O'Keenan Nr. 17167.
Rochatte Nr. 24019.
Dobell Nr. 25036.

Von 1897.

Dobell Nr. 2272.
Rowbotham Nr. 2378.
Tabro Nr. 2478.
Adams Nr. 3831.
Dobell Nr. 4442.
Walker Nr. 5383.
Shaw Nr. 6674.
Rowbotham Nr. 9276.
Rufz de Lavison Nr. 9803.
Dobell Nr. 10484.
Rowbotham Nr. 10719.
Atkinson und Walker Nr. 12028.
Krayn und König Nr. 12675.
Seton und Dobell Nr. 15903.
Heil Nr. 24951.
Hanscom und Hough Nr. 25703.
Stubblefield Nr. 26102.

Von 1898.

König Nr. 2024.
Fuller Nr. 4903.
König Nr. 4910.
Laura Nr. 5912.
Emanuel Nr. 12321 und 12323.
Rowbotham Nr. 13735.
Peters Nr. 14112.
Rowbotham Nr. 17158.
Bugg und Darling Nr. 17583.

Amerikanische Patente.

Brewer Nr. 592760.
Hess Nr. 592782.
Wheeler Nr. 592853.
Hanscom und Hough Nr. 593803.
Williams Nr. 594051.
Storm Nr. 594917.
Rufz de Lavison Nr. 596791.
Brown Nr. 598556.
Mössner Nr. 598948.
Blumenberg Nr. 599094.
Whitemore Nr. 599411.
Stubblefield Nr. 600457.
Habermann Nr. 600719.
Fuller Nr. 600850.
Rowbotham Nr. 602362.
Croftan Nr. 603409.
von Burgwall-Ofenschüssl Nr. 603890.
Epstein Nr. 606516.
Marino Nr. 607646.
Wilkinson Nr. 608537.
Rowbotham Nr. 609208.
Krayn und König Nr. 611175.
Fuld Nr. 612326.
Richmond Nr. 614759.
Hess Nr. 615172.

Akkumulatoren.

Zur **Theorie der Bleiakkumulatoren** liefert eine Arbeit von F. Dolezalek „Ueber die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft und des Nutzeffektes des Bleiakkumulators von der Säurekonzentration“ (Z. f. Elektroch. 4. 349—355) wichtige Beiträge.

Der sich in einem Bleiakkumulator abspielende chemische Prozess ist bekanntlich gegeben durch die Reaktionsgleichung



$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2PbSO_4 + 2H_2O \quad . \; . \; . \quad 1)$$

Für die Entladung von links nach rechts, für die Ladung von rechts nach links gelesen.

Von den neueren Theorien des Akkumulators wird nun theilweise angenommen, dass die obiger Reaktion entsprechende Aenderung der freien Energie vollkommen zur Stromlieferung ausgenutzt wird, der Akkumulator also ein reversibles Element darstellt (Theorie von Liebenow). Grossentheils liegt jedoch den Theorien die Voraussetzung zu Grunde, dass die in obiger Gleichung enthaltenen Stoffe erst durch einen mit Verlust von freier Energie verbundenen sekundären Zerfall von elektrolytisch gebildeten Stoffen entstehen (Theorien von Elbs[1] und Darrieus[2], wonach der Akkumulator in ener-

---

1) Bleisuperoxydbildung nach den Gleichungen:
1. $PbSO_4 + (SO_4) = Pb(SO_4)_2$.
2. $Pb(SO_4)_2 + 2H_2O = PbO_2 + 2H_2SO_4$.

getischer Beziehung als irreversibel anzusehen wäre. Um zwischen diesen beiden Klassen von Theorien endgültig zu entscheiden, erscheint es zweckmässig, zunächst das festzustellen, was eine hypothesenfreie Anwendung der Thermodynamik auf die Vorgänge im Bleiakkumulator zu lehren vermag.

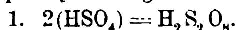
Der erste Schritt in dieser Richtung ist bereits vor mehreren Jahren von Streintz gethan, indem dieser Forscher zeigte, dass sich die elektromotorische Kraft des Bleiakkumulators aus der Wärmetönung obiger Reaktion zu einem mit der Erfahrung gut übereinstimmenden Werth berechnen lässt. Ist durch diese Untersuchungen von Streintz auch die Wahrscheinlichkeit dafür, dass der stromliefernde Prozess ein von obiger Gleichung abweichender ist, sehr gering geworden, so kann man dieselben doch nicht als zwingenden Beweis betrachten, da ein anders verlaufender Prozess sehr wohl mit einer ähnlichen Wärmetönung verbunden sein könnte. Man muss vielmehr zeigen, dass sich das gesammte Verhalten des Bleiakkumulators mit der Reaktionsgleichung im Einklang befindet. Im Folgenden wird dieser Beweis für die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft und des Nutzeffektes von der Säurekonzentration durchgeführt.

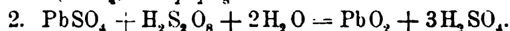
1. Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Säurekonzentration.

Ausgedehnte Messungen, die von Heim, Streintz u. A. ausgeführt sind, haben bewiesen, dass die elektromotorische Kraft des Akkumulators mit der Konzentration der Schwefelsäure stark ansteigt. Es fragt sich, ob sich dieses Verhalten in quantitativer Uebereinstimmung mit obiger Reaktionsgleichung befindet. Um dies zu entscheiden, kann man sich zwei Akkumulatoren, welche mit Schwefelsäure von verschiedener Konzentration gefüllt sind, mit ihren elektromotorischen Kräften gegeneinander geschaltet denken. Und zwar möge Akkumulator I mit konzentrirterer Säure gefüllt sein als Akkumulator II. Da nun die elektromotorische Kraft von I höher ist als von II, so vermag man diesem System einen Strom zu entnehmen, welcher getrieben wird durch die Differenz der elektromotorischen Kräfte, und mittels dieses Stromes äussere Arbeit zu verrichten.

---

2) Bleisuperoxydbildung im Sinne der Gleichungen:


1. $2(HSO_4) = H_2S_2O_8$.


2. $PbSO_4 + H_2S_2O_8 + 2H_2O = PbO_2 + 3H_2SO_4$.

Diese Theorie muss übrigens durch die Untersuchungen von Elbs und Schönherr (dieses Jahrbuch 3. 114) als widerlegt gelten.

Hierbei wird Akkumulator I entladen, Akkumulator II dagegen mit der gleichen Strommenge geladen. Der Verbrauch der festen Stoffe PbO_2, Pb und $PbSO_4$ in der einen Zelle wird folglich durch die Bildung der gleichen Menge derselben Stoffe in der anderen Zelle vollkommen gedeckt und es bleibt als stromliefernder Prozess in dem System von zwei gegeneinander geschalteten Akkumulatoren nur die Ueberführung von $2 H_2SO_4$ aus der konzentrirteren Lösung in I in die verdünntere in II, und der Transport von $2 H_2O$ aus der verdünnteren Lösung in II in die konzentrirtere in I. Der Ueberführung von 1 g-Aeq. H_2SO_4 entspricht bekanntlich eine Strommenge von 96540 Coulomb, die von unserem System geleistete Arbeit ist daher

$$A = \Delta E \cdot 96540 \text{ Voltcoulomb},$$

wenn ΔE die Differenz der elektromotorischen Kräfte von I und II bezeichnet.

Die Berechnung von A lässt sich noch auf zwei anderen voneinander unabhängigen Wegen ausführen, einmal durch Benutzung der Wärmetönung und des Temperaturkoeffizienten von ΔE, zweitens aus den Wasserdampfspannungen der Schwefelsäurelösungen, indem man die Ueberführung durch isotherme Destillation herbeigeführt denkt und die berühmten Rechnungen, welche Helmholtz für die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft des Kalomelelementes von der Konzentration seiner Lösungen entwickelt hat, auf den Akkumulator in Anwendung bringt. Bei der Wichtigkeit, welche diese Berechnungen für die Akkumulatortheorie besitzt, empfiehlt es sich, beide Wege zu verfolgen.

Die Verdünnungswärme der Schwefelsäure ist von Thomsen gemessen worden; aus der von ihm gegebenen empirischen Formel folgt, dass die Wärmeentwicklung beim Vermischen von a g-Mol. H_2SO_4 mit b g-Mol. H_2O gegeben ist durch:

$$W = \frac{a \cdot b}{b + 1{,}798a} \, 17860 \text{ cal.}$$

Die bei dem Schwefelsäuretransport von Akkumulator I nach Akkumulator II entwickelte Wärme ist offenbar gegeben durch die Differenz der Beimischungswärmen von 1 g-Mol. H_2SO_4 zu Schwefelsäure in II weniger derjenigen zu Schwefelsäure in I, und die bei dem Wassertransport von II nach I frei werdende Wärme durch die Differenz der Beimischungswärme von 1 g-Mol. H_2O zu I weniger derjenigen zu II. Die Beimischungswärme von $1 H_2SO_4$ bezw. von $1 H_2O$ zu einer grossen Menge einer Schwefelsäuremischung von a g-Mol. H_2SO_4 und b g-Mol. H_2O ist nun gegeben durch die par-

tiellen Differentialquotienten von W nach a bezw. nach b. Bezeichnen wir erstere Wärmemenge mit Q, die zweite mit Q', so ist:

$$Q = \frac{\partial W}{\partial a} = \frac{17860\, b^2}{(b + 1{,}798\, a)^2} \text{ cal.}$$

$$Q' = \frac{\partial W}{\partial b} = \frac{1{,}798\, a^2}{(b + 1{,}798\, a)^2}\, 17860 \text{ cal.}$$

Die dem stromliefernden Prozess in unserem System von zwei gegeneinander geschalteten Akkumulatoren entsprechende Wärmetönung U ist also:

$$U = Q_{II} - Q_I + Q'_I - Q'_{II}.$$

Nun besteht nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie in Helmholtz'scher Form, zwischen der Aenderung der freien Energie A, ihrem Temperaturkoeffizienten $\frac{\partial A}{\partial T}$ und der Wärmetönung U eines Prozesses bekanntlich die Beziehung:

$$A = U + T \frac{\partial A}{\partial T},$$

in welcher T die absolute Temperatur bedeutet, bei welcher der Prozess verläuft. Beachtet man, dass

$$A = \Delta E \cdot 96540 \text{ Voltcoulomb}$$

und 1 Voltcoulomb äquivalent 0,239 g-cal. ist, so wird

$$\Delta E = \frac{U}{23073} + T \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 2)$$

Da der Temperaturkoeffizient des Akkumulators mit seiner Abhängigkeit von der Säurekonzentration durch Streintz[1] gemessen ist, so hat man alle Daten zur Berechnung von ΔE.

Wie erwähnt, lässt sich die Berechnung von ΔE noch auf einem zweiten von obigem unabhänigen Wege durchführen. Die Arbeit, welche die Ueberführung von $1 H_2SO_4$ von I nach II in maximo zu leisten vermag, ist gegeben durch die Differenz der Beimischungsarbeit von $1 H_2SO_4$ zu II und derjenigen zu I. Zur Berechnung der Beimischungsarbeit denkt man sich die Beimischung in der Art ausgeführt, dass man zu 1 g-Mol. Schwefelsäure zunächst aus dem Akkumulator so viel Wasser isotherm hinüber destillirt, dass die Säure auf gleiche Konzentration mit der Akkumulatorsäure gebracht ist, die so verdünnte Säure kann man dann ohne Arbeits-Aufwand oder -Gewinn dem Akkumulator beimengen. Sind in der Akkumulatorsäure auf 1 g-Mol. Schwefelsäure $n = 18 \frac{b}{a}$ g Wasser ent-

1) F. Streintz, Wied. Ann. Bd. 46, S. 459.

halten, so ist die Beimischungsarbeit gegeben durch die Destillationsarbeit von n g Wasser aus dem Akkumulator zu 1 g-Mol. Schwefelsäure. Bezeichnet man die konstante Wasserdampfspannung der Akkumulatorsäure mit p_1 bezw. p_2, den variablen Druck über den g-Mol. Säure mit p, so ist die Destillationsarbeit pro g Wasser bekanntlich

$$\frac{RT}{18}\ln\frac{p_1}{p},$$

worin R die auf ein g-Mol. bezogene Gaskonstante bedeutet. Bei Destillation von n_1 g Wasser gewinnt man daher eine Arbeit von

$$A_I = \frac{RT}{18}\int_0^{n_1}\ln\frac{p_1}{p}\,dn.$$

Die mit dem Transport von $1 H_2SO_4$ von I nach II verbundene Arbeitsleistung ist daher

$$A_{II} - A_I = \frac{RT}{18}\int_0^{n_2}\ln\frac{p_2}{p}\,dn - \frac{RT}{18}\int_0^{n_1}\ln\frac{p_1}{p}\,dn.$$

$$= \frac{RT}{18}\left(n_2\ln p_2 - n_1\ln p_1 - \int_{n_1}^{n_2}\ln p\,dn\right).$$

Die mit der Wasserüberführung verbundene Arbeitsleistung ist gleich der Destillationsarbeit von 1 g-Mol. Wasser von II nach I, also gleich:

$$RT\ln\frac{p_2}{p_1}.$$

Drückt man die Gaskonstante R in elektrischem Energiemaass aus, setzt man also

$$\frac{R}{96\,540 \text{ Coulomb}} = 0{,}860 \cdot 10^{-4} \text{ Volt},$$

so hat man zur Berechnung von ΔE die Gleichung

$$\Delta E = \frac{0{,}860\cdot 10^{-4}}{18}\,T\left(n_2\ln p_2 + 18\ln\frac{p_2}{p_1} - n_1\ln p_1 - \int_{n_1}^{n_2}\ln p\,dn\right)$$

oder bei Verwendung Brigg'scher Logarithmen

$$\Delta E = 0{,}1100\cdot 10^{-4}\,T\left(n_2\log p_2 + 18\log\frac{p_2}{p_1} - n_1\log p_1 - \int_{n_1}^{n_2}\log p\,dn\right) \quad 3)$$

Da man nun dank der Bemühungen von Dieterici[1] in dem Besitz äusserst exakter Dampfspannungsmessungen von Schwefelsäurelösungen ist, so hat man auch auf diesem zweiten Wege alle Daten zur Berechnung von ΔE.

---

1) Dieterici, Wied. Ann. 1893, Bd. 50, S. 61.

Um die Formeln 2 und 3 mit der Erfahrung zu vergleichen, hat Dolezalek eine aus zwei formirten rechteckigen Bleiplatten bestehende Plantézelle in schmelzendes Eis gesetzt, mit verschiedenen Schwefelsäurelösungen gefüllt und mit einem Präzisionsvoltmesser die zugehörigen elektromotorischen Kräfte gemessen. Die Zelle wurde vor jeder Messung stark überladen und hierauf mit angeschaltetem Voltmesser solange stehen gelassen, bis die Gaspolarisation verschwunden war und das Instrument seine Einstellung nicht mehr veränderte, was bei der dünnen aktiven Schicht schon nach etwa einer halben Stunde eintrat. Folgende Tabelle enthält die Resultate. Die Werthe der Wasserdampfspannungen p sind aus den ebenfalls bei 0° C. vorgenommenen Messungen von Dieterici interpolirt.

Nr.	Elektromotorische Kraft E	Säuredichte	% H_2SO_4	n	Dampfdruck p mm Hg
I	2,29	1,496	58,37	69,88	0,796
II	2,18	1,415	50,73	95,16	1,438
III	2,05	1,279	35,82	175,58	2,900
IV	1,94	1,140	19,07	415,8	4,150
V	1,82	1,028	3 91	2408,4	4,574

Die Differenzen der elektromotorischen Kräfte sind nach Formel 2 und 3 berechnet und in folgender Tabelle neben die gemessenen gestellt.

Nr.	ΔE				
	berechnet		gemessen		
	aus U	aus p	Verfasser	Heim	Streintz
I—V	0,40	0,45	0,47	—	—
I—IV	0,29	0,34	0,35	—	—
II—IV	0,22	0,25	0,24	—	—
II—V	0,32	0,37	0,36	—	—
III—V	0,22	0,22	0,23	—	0,23
III—IV	0,11	0,12	0,11	0,12	0,13
II—III	0,11	0,13	0,13	—	0,15
I—II	0,08	0,08	0,11	—	—
IV—V	0,11	0,10	0,12	—	0,11

Wie die Zahlen beweisen, ist die Uebereinstimmung zwischen Berechnung und Messung vorzüglich, sie würde vielleicht noch besser werden, wenn der Aenderung von p und U durch das gelöste Bleisulfat Rechnung getragen wäre. Die aus U berechneten Werthe sind natürlich ungenauer, da sie aus einer, sich nur unvollkommen der

Wirklichkeit anschmiegenden Formel abgeleitet sind. Der Werth des Gliedes $T\frac{\partial \Delta E}{\partial T}$ in Formel 2 ist den Messungen der Temperaturkoeffizienten von Streintz[1] entnommen, was mit genügender Genauigkeit geschehen konnte, da der Werth dieses Gliedes in maximo nur 0,02 Volt betrug. Um Formel 2 und 3 auch an einem technischen Akkumulator vor grösserer Kapacität zu prüfen, habe ich den an Tudor-Akkumulatoren vorgenommenen Messungen von Heim[2] und Streintz[1], soweit es die Angaben über Temperaturkoeffizient u. s. w. zuliessen, die gleichen Differenzen entnommen und in die Tabelle eingefügt. Wie die Zahlen beweisen, gelten Formel 2 und 3 auch für die in der Technik gebräuchlichen Formen des Akkumulators.

Aus der Thatsache, dass die obigen auf zwei voneinander unabhängigen Wegen durchgeführten Rechnungen in so guter Uebereinstimmung stehen, sowie aus dem erwähnten Resultat der thermochemischen Untersuchung von Streintz schliesst Dolezalek auf das Bestimmteste, dass der stromliefernde Prozess im Akkumulator nur der durch Gleichung 1 dargestellte und kein anderer sein kann. Reversibel entstehende und vergehende Zwischenprodukte sind natürlich nicht ausgeschlossen. Die Bildung bezw. Zersetzung von PbO_2, Pb und $PbSO_4$ kann daher nur ein primärer und nicht ein mit Verlust von freier Energie verbundener sekundärer Vorgang sein, wie es die Theorien von Elbs und von Darrieus durch die Annahme primärer Bildung und sekundären Zerfalles von Bleidisulfat bezw. von Ueberschwefelsäure fordern. Von den bestehenden Theorien des Bleiakkumulators ist daher nur die Theorie der Superoxyd-Ionen von Liebenow mit der Thermodynamik im Einklang und kann daher allein aufrecht erhalten werden.

Referent vermag diesen Schluss nicht als bindend anzuerkennen.

2. Abhängigkeit des Nutzeffektes von der Säurekonzentration.

Bekanntlich ist die elektromotorische Kraft des Akkumulators bei der Ladung um einige Zehntel Volt höher als bei der Entladung, wodurch ein erheblicher Energieverlust verursacht wird. Diese Thatsache scheint auf den ersten Blick mit unserer Reaktionsgleichung und den obigen Rechnungen in Widerspruch zu stehen; sie ist wohl die Hauptursache gewesen, dass man den Prozess im Akkumulator

---

1) F. Streintz, Wied. Ann. 1892, Bd. 46, S. 454.

2) C. Heim, Elektrotechn. Zeitschr. 1889, Bd. 10, S. 88.

als einen theilweise irreversibeln darzustellen suchte. Diese Schwierigkeit schwindet jedoch leicht, wenn man nicht nur den chemischen Prozess, sondern auch die mechanische Konstruktion der Elektrodenplatten in Betracht zieht. An beiden Polen ist die wirksame Substanz als poröse, schwammige Masse zugegen. Die bei der Ladung an beiden Elektroden frei werdende Schwefelsäure kann daher nur langsam nach aussen treten, so dass die Konzentration der Säure in der Elektrodensubstanz ansteigen muss. Bekanntlich sieht man ja auch bei der Ladung Schlieren von dichterer Säure an den Elektrodenplatten herabfliessen. Der Akkumulator muss sich folglich bei der Ladung so verhalten, als ob er mit Säure von höherer Konzentration gefüllt wäre. Bei der Entladung dagegen muss sich derselbe verhalten wie ein Akkumulator mit verdünnter Säure, da die poröse Beschaffenheit der aktiven Masse den Ersatz der verbrauchten Säure und das Heraustreten des gebildeten Wassers verzögern muss. Da durch die obigen Messungen und Rechnungen bewiesen ist, dass die elektromotorische Kraft des Akkumulators mit der Konzentration der Schwefelsäure erheblich ansteigt, so wird es begreiflich, wenn die Ladespannung um einige Zehntel Volt höher liegt, als die Entladespannung. Der Energie-Nutzeffekt des Akkumulators beträgt nun durchschnittlich nur 75—80 %, obgleich man bei der Entladung 94—97 % der bei der Ladung aufgewandten Strommenge zurückerhält; der Energieverlust ist daher grösstentheils durch den Unterschied zwischen Lade- und Entladespannung, also durch die Konzentrationsdifferenz der Säure in den Platten bedingt. Von welchen Umständen wird nun die Grösse dieses Energieverlustes abhängen? Um diese Frage zu entscheiden, bleibt zunächst zu erörtern, wodurch der Konzentrationsausgleich herbeigeführt wird. Bisher hat man angenommen, dass letzterer durch Diffusion geschehe, ohne sich darüber Rechenschaft zu geben, wie es möglich ist, dass eine Hydrodiffussion in engen Kanälen, die nicht durch Konvektion unterstützt wird, mit einer so kräftigen Elektrolyse, wie sie im Akkumulator stattfindet, Schritt zu halten vermag. Die obigen Rechnungen beweisen nun aber, dass sich an der Berührungsstelle zweier Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentration erhebliche Potentialdifferenzen ausbilden. Da nun die aktive Masse beider Elektroden eine in Bezug auf Schwefelsäure reversible Elektrode darstellt und Bleischwamm und Bleisuperoxyd metallisch leitende Körper sind, so können diese Kräfte polarisationsfrei in die Platte eintreten. Es müssen mithin in den Plattenporen kräftige Konzentrationsströme verlaufen und diese elektrischen Strömungen sind es, welche vorzugsweise den Säure-

transport in und aus den Platten bewerkstelligen. Der Säuretransport innerhalb der aktiven Schicht erfolgt daher in der Art, dass bei Stromschluss die Säurekonzentration in den Elektrodenplatten solange steigt bezw. sinkt, bis die elektromotorische Kraft der lokalen Konzentrationsströme so gross werden, dass letztere in der Zeiteinheit ebensoviel Säure in die Plattenporen hinein- bezw. aus diesen herausschaffen, als durch den Akkumulatorstrom in derselben Zeit verbraucht bezw. gebildet wird. Einer jeden Ladungs- und Entladungsgeschwindigkeit wird ein bestimmtes Konzentrationsgefälle und daher auch ein besonderer Werth der elektromotorischen Kraft entsprechen, wie es die Erfahrung längst gelehrt hat. Ist die Annahme richtig, dass der Energieverlust im Akkumulator grossentheils durch das Auftreten von Konzentrationsströmen in den Platten verursacht ist, so muss sich aus dieser auch der Einfluss der verschiedensten Bedingungen, wie Säurekonzentration, Temperatur, Lade- und Entladestromstärke u. s. w., auf den Energieverlust quantitativ ermitteln lassen.

Der Arbeitsbetrag, welcher zur Erzeugung und Erhaltung einer Konzentrationsdifferenz aufgebraucht wird, muss gleich der Arbeit sein, welche man bei dem Konzentrationsausgleich in maximo zu gewinnen vermag, da der Vorgang der Konzentrationsänderung isotherm und reversibel leitbar ist. Der Energieverlust im Akkumulator ist daher gleich der Arbeit zu setzen, welche die lokalen Konzentrationsströme bei ihrem Verlauf leisten, d. h. gleich der durch diese erzeugten Wärmemenge. Es ist daher der Energieverlust

$$\varepsilon = i^2 w t \text{ Voltcoulomb},$$

wenn man mit i die Summe der Stromstärken, mit w die Summe der Widerstände und mit t die Zeit in Sekunden aller in den Platten verlaufenden Konzentrationsströme bezeichnet. Der Widerstand w setzt sich zusammen aus dem Widerstand der Plattensubstanz und demjenigen der in den Poren enhaltenen Säure. Da nun ersterer gegen letzteren verschwindend klein ist, so darf man setzen

$$w = \frac{\gamma}{k},$$

wenn γ die Widerstandskapacität der Plattenporen und k die mittlere Leitfähigkeit der Säure in der Elektrodensubstanz bezeichnet. Es wird also:

$$\varepsilon = \frac{\gamma i^2 t}{k} \text{ Voltcoulomb}.$$

Nun ist bei konstanter Stärke des Akkumulatorstromes auch die elektromotorische Kraft des Akkumulators konstant, es muss da-

her auch das Konzentrationsgefälle in den Platten einen konstanten Werth besitzen, d. h. es wird durch die lokalen Konzentrationsströme die Säure ebenso schnell ersetzt bezw. fortgeschafft, wie sie durch den Akkumulatorstrom verbraucht bezw. gebildet wird. Da nun die Ausgleichgeschwindigkeit des Konzentrationsgefälles proportional i, die Bildungsgeschwindigkeit aber proportional der Stärke des Akkumulatorstromes J ist und für einen stationären Zustand erstere gleich der letzteren sein muss, so folgt, dass i^2 proportinal J^2 ist. Ist C der Proportionalitätsfaktor, so wird der Energieverlust

$$\varepsilon = C \frac{\gamma}{k} J^2 t \text{ Voltcoulomb.}$$

Diese Formel stellt die Abhängigkeit des Energieverlustes von dem mechanischen Bau der Platten (durch γ), von der Leitfähigkeit der Plattensäure, von der Stromstärke und der Zeit dar.

Da nun die Säure in den Platten bei der Ladung konzentrirter, bei der Entladung verdünnter ist als aussen, so würde bei der Ladung ε ein Minimum (k ein Maximum) erreichen bei Verwendung von Akkumulatorsäure, welche verdünnter ist als diejenige von maximaler Leitfähigkeit; bei der Entladung dagegen bei Verwendung von Säure, die konzentrirter ist als letztere.

Bei gleicher Lade- und Entladestromstärke wird daher der Akkumulator mit maximalem Nutzeffekt arbeiten, wenn er mit Säure von maximaler Leitfähigkeit, d. h. mit Säure von 30,4 % H_2SO_4 und der Dichte 1,224 gefüllt ist. Thatsächlich haben die neuesten Untersuchungen von Earle[1] bei einem Akkumulator von 0,6 cm dicken Platten ein ausgeprägtes Maximum bei einer Säure von 30,8 % H_2SO_4 (Dichte 1,23) ergeben, bei einem Akkumulator von 1 cm dicken Platten war das Maximum abgeflacht und lag zwischen 29,2 und 39,5 % H_2SO_4 (Dichte 1,20 und 1,30). Diese Messungen bestätigen also die Formel für den Energieverlust auf das Vortrefflichste.

In seiner bekannten Akkumulatorenuntersuchung (l. c.) hat dagegen Heim das Maximum des Nutzeffektes schon bei einer Säure von 20 % H_2SO_4, gemessen im geladenen Zustand, gefunden, doch ist diese Verschiebung des Maximums nach der geringeren Konzentration leicht durch den Umstand zu erklären, dass Heim die Entladungen erst 10 bis 12 Stunden nach beendigter Ladung vornahm. Bei einer Säure von über 12 % H_2SO_4 nimmt aber nach den Beobachtungen von Heim der Entladungsbetrag mit der Zeit zwischen Ende der Ladung und Anfang der Entladung merklich ab, wahr-

---

1) Zeitschr. f. Elektroch. 2. 502.

scheinlich durch Bildung von weissem Sulfat. Gleich einfach findet auch das rasche Abfallen des Nutzeffektes mit der Temperatur oder durch Zusatz schlechtleitender Stoffe zur Säure, wie gelatinöser Kieselsäure u. dgl., durch die Abnahme der Leitfähigkeit k seine Erklärung.

In obiger Formel für ε ist k noch eine unbekannte Funktion von J. Diese liesse sich zwar experimentell ermitteln, doch hat eine Aufstellung einer derartigen Formel vorläufig keinen Werth, da es noch an hinreichend exakten Messungen der Abhängigkeit des Nutzeffektes von der Stromstärke fehlt, um eine solche Formel auf ihre Richtigkeit prüfen zu können.

Bei gleicher Lade- und Entladestromstärke wird jedoch der Mittelwerth k in roher Annäherung als von J unabhängig angesehen werden können, da die Säurekonzentration in den Elektroden bei der Ladung um nahe ebensoviel über derjenigen der Akkumulatorsäure liegt, als sie bei der Entladung darunter liegt.

Setzt man für $C\frac{\gamma}{k}$ eine einzige Konstante K ein, so wird

$$\varepsilon = KJ^2t$$

und bei variabler Stromstärke natürlich:

$$\varepsilon = K\int J^2 dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 4)$$

Wählt man nun die Konstante so, dass der ebenfalls $\int J^2 dt$ proportionale Energieverlust durch die Joule'sche Wärme des Akkumulatorstroms mit einbegriffen ist, so giebt obige Formel den ganzen im Akkumulator auftretenden Energieverlust, mit alleiniger Ausnahme der sehr geringen durch Selbstentladung und Gasentwicklung auftretenden Verluste.

Leider liegen zur Zeit nur sehr wenige Messungen über die Abhängigkeit des Nutzeffektes bei verschiedenen Stromstärken vor, bei denen die mittlere Lade- und Entladestromstärke einigermaassen gross sind, auch ist fast niemals für Konstanthaltung der äusseren Bedingungen, wie Temperatur u. dgl., Sorge getragen.

Es ist daher nur eine rohe Prüfung obiger Formel möglich. Folgende Tabelle enthält Messungen an einer Tudor-Batterie und einer Correns-Batterie.[1] Erstere sind von Berner, Conz, Peukert und Voller, letztere von Germershausen, Heim, W. Kohlrausch und Seifert ausgeführt. Spalte 6 enthält die mittels obiger Formel aus dem Energieverlust abgeleiteten Werthe von K. Zur Berechnung wurden drei aufeinanderfolgende Messungen verwandt, bei denen J ungefähr den gleichen Werth besass.

1) Schoops Werke: „Die Sekundärelemente“, entnommen.

Der Werth von K ist für beide Batterieen so konstant, als man es von einer derartigen technischen Messung nur erwarten kann, obgleich J^2 um das 4fache variirt. Die stärkere Abweichung des zweiten Werthes der Correns-Batterie ist wohl durch irgend eine Störung bei der Messung zu erklären, wie auch der hohe Nutzeffekt von 91 % beweist.

	Nr.	Versuchsdauer in Std.	Ampère im Mittel	Watt-Stunden	K	Arbeitsnutzeffekt der Entladung gemessen	Arbeitsnutzeffekt der Entladung berechnet	
Ladung	1	5,4	134,3	1670				Tudor-Batterie
Entladung	2	4,5	152,7	1320	0,0019	0,76	0,79	
Ladung	3	5,5	139,6	1800				
Ladung	5	4,37	175	1830				
Entladung	6	3,45	195	1280	0,0017	0,75	0,75	
Ladung	7	3,83	179,3	1600				
Entladung	8	2,0	311	1130				
Ladung	9	2,38	292	1720	0,0015	0,65	0,61	
Entladung	10	2,0	302	1110				
Ladung	1	6,30	157	2170				Correns-Batterie
Entladung	2	6,03	154,7	1850	0,0009	0,87	0,88	
Ladung	3	6,0	155	2060				
Ladung	5	4,78	178,8	1910				
Entladung	6	4,60	196,7	1780	0,0005	0,91	0,86	
Ladung	7	4,90	183,4	1990				
Entladung	8	2,63	309	1570				
Ladung	9	2,7	316,5	1950	0,0008	0,78	0,77	
Entladung	10	2,43	318,5	1500				

Das deutlich ausgeprägte Fallen von K mit zunehmender Stromstärke ist wahrscheinlich durch die vermehrte Wärmeentwicklung und die dadurch verursachte Leitfähigkeit k verursacht. Um einen Anhalt zu geben, wie weit eine solche Konstante die Aenderung des Nutzeffektes mit der Stromstärke zu ermitteln erlaubt, sind in der letzten Kolumne der Tabelle die aus dem Mittelwerth von K (für Tudor-Batterie 0,0017, für Correns-Batterie 0,00085) und der Ladungsarbeit berechneten Nutzeffekte der Entladung neben die gemessenen gestellt. Sollte Formel 4 auch einer genaueren Prüfung standhalten, so wird es in Zukunft bei einer Akkumulatoruntersuchung nicht mehr nöthig sein, den Nutzeffekt bei verschiedenen Stromstärken zu

bestimmen: Eine einzige Messung bei einer beliebigen Stromstärke wird genügen, um durch den Werth von K (mit Angabe der Stromdichte) die Rentabilität des Arbeitens des Akkumulators vollkommen zu charakterisiren.

Dolezalek hat die nämlichen Untersuchungen ausführlicher in Wied. Ann. **65**. 894—916 niedergelegt. Hier findet sich, um den von Schoop ausgesprochenen Satz, dass die niedrige Kapacität des Akkumulators durch Mangel an Säure veranlasst wird, zu beweisen, ein von Liebenow beschriebener Versuch erläutert. Eine Akkumulatorplatte wird so montirt, dass durch sie während der Entladung Schwefelsäure gepresst werden kann, wobei dann die Kapacität fast dreimal so gross wird, als man sie unter gewöhnlichen Umständen findet.

Im Electr. Eng., London (Oktob. 8, 15, 22; Novemb. 5, 12) hat Fitzgerald eine Reihe von Aufsätzen veröffentlicht, welche über das Verhältniss der gesammten aktiven Masse zu der wirklich in Reaktion tretenden, über die geeignetsten Träger für die aktive Masse, die beste Schichtdicke bei nach Planté formirten Platten, die Zusätze zum Elektrolyten, um eine raschere Formirung zu erzielen und ähnliche Fragen kaum etwas Neues enthalten.

Dagegen bringt ein Vortrag, welchen A. A. Cahen und J. M. Donaldson vor der British Association gehalten und im Electrician 41, Nr. 21 S. 674, Nr. 22 S. 710 veröffentlicht haben, sehr interessante Messungsergebnisse über die Ladung von Akkumulatoren bei konstantem Potential, verglichen mit der Ladung bei konstanter Stromstärke. Bis in die jüngste Zeit hat man Sammlerbatterien fast ausschliesslich mit konstanter oder nahezu konstanter Stromstärke geladen; neuerdings ist man aber dazu übergegangen, mit einem Strom von konstanter Potentialdifferenz zu laden. Dabei wird bedeutend an Zeit gespart und diese Zeitersparniss ist für viele Fälle wesentlich. Um sich über das Verhalten des Akkumulators und vor allem über den Nutzeffekt bei beiden Methoden zu unterrichten, wurden im Laboratorium des Central Technical College, South Kensington, London folgende Reihen von Versuchen angestellt.

Die nämliche Zelle wurde nach beiden Verfahren untersucht, um vergleichbare Werthe zu erhalten; es war eine Tudor-Zelle Nr. 11 L. A. mit drei negativen und zwei positiven Platten und der angegebenen Leistungsfähigkeit

Kapacität in A.-St. . . .	140	120	108
Entladungsstrom in A. . .	14	24	36
Ladungsstrom in A. . . .	20	20	20.

Bei der ersten Versuchsreihe wurde das Element bei konstanter Potentialdifferenz (abgekürzt P. D.) geladen und bei konstanter Stromstärke (abgekürzt S. Str.) entladen; in der zweiten Versuchsfolge wurde die Zelle bei konstanter S. Str. geladen und ebenso entladen.

Versuche. Die mit dem Element angestellten Versuche sollen in der Reihenfolge beschrieben werden, in der sie vorgenommen wurden. Bei jedem der beiden Verfahren wurde die Zelle so oft ohne Unterbrechung geladen und entladen, bis sie einen sogen. „stetigen Zustand“ erreicht hatte, d. h. bis bei aufeinander folgenden Kreisladungen dieselben Resultate erhalten wurden. Letzteres wurde durch Zusammenfallen der Ladungs- bezw. Entladungskurven bei aufeinander folgenden Kreisprozessen festgestellt. War dieses eingetreten, so war damit nachgewiesen, dass die Zelle von der zugeführten Energie nichts zurückbehielt und bei der Entladung daher nur die bei der Ladung hineingegebene chemische Energie in elektrische umwandelte.

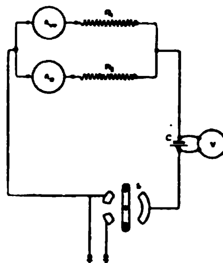
Nach einer vorläufigen Entladung wurde am 24. Febr. 1898 die Zelle bei der konstanten P. D. von 2,508 V. geladen, und zwar so lange, bis die Stromstärke nur noch 10 Amp. betrug. Sodann wurde die Zelle bei einem konstanten Strom von 36 Amp. entladen, bis die Spannung auf 1,815 V. gesunken war. Die zwischen Ladung und Entladung verstrichene Zeit war meistens eine Minute, manchmal auch nur eine halbe Minute, selten mehr als zwei Minuten. Während dieser kurzen Zeit konnte die Zelle sich daher kaum erholen. Im Ganzen wurden 50 Ladungen und Entladungen innerhalb der obigen Grenzen ausgeführt; nach der 51. Ladung am 4. März 1898 blieb die Zelle geladen.

Am 7. März 1898 wurde nach einer vorläufigen Entladung mit der Ladung bei konstanter S. Str. begonnen; der Ladestrom wurde konstant auf 20 Amp. gehalten, so lange, bis die Spannung an den Klemmen der Zelle 2,508 V. betrug. Hierauf wurde besonders Gewicht gelegt, da bei diesem Punkt ein sehr schnelles Steigen der P. D. eintrat und der richtige Augenblick zur Unterbrechung der Ladung scharf beobachtet werden konnte. Die Entladung vollzog sich innerhalb derselben Grenzen, wie nach einer Ladung bei konstanter P. D., d. h. die Stromstärke wurde konstant bei 36 Amp. gehalten und die Entladung bis zum Abfall der Spannung auf 1,815 V. fortgesetzt. Da aber die Anzahl der Watt-Stunden, die bei der Ladung mit konstanter S. Str. in die Zelle gegeben werden, nur etwa 137 betrug, während bei einer Ladung mit konstanter P. D. 230 zugeführt worden waren, so wurde mit der Ladung fortgefahren. Bei

der 23. Ladung und bei allen darauf folgenden Versuchen liess man daher die P. D. auf 2,58 V. steigen, ehe die Ladung unterbrochen wurde. Hierdurch stieg die Anzahl der Watt-Stunden auf 150, eine im Verhältniss zu dem anderen Werth (230) immerhin noch kleine Zahl. Die Ladung aber noch weiter zu treiben, schien nicht rathsam, da bei obiger Spannung an den Platten eine sehr heftige Gasentwicklung auftrat, und wenn auch die Entladungskapacität durch fortgesetztes Laden hätte gesteigert werden können, so hätte dies nur auf Kosten des Nutzeffektes geschehen können.

Obige geringe Kapacität führte zu der Vermuthung, dass die starken, während der Ladung bei konstanter P. D. anfänglich durchgegangenen Ströme die Zelle beschädigt hätten. Daher wurde, sobald die Zelle in jenen „stetigen Zustand“ eingetreten war, am Ende der 46. Ladung nach einem Zeitraum von 25 Minuten wieder mit der Ladung bei konstanter P. D. begonnen; vorher war die Zelle fast völlig entladen worden. Wenige Versuche brachten schon den Beweis, dass die Kapacität hierbei keine bemerkenswerthe Abnahme erfahren hatte, und nach sieben weiteren Ladungen und Entladungen wurden die Versuche am 18. März 1898 abgeschlossen, nachdem die Zelle zuletzt geladen blieb. Ihr Aeusseres zeigte nach den Versuchen keine Abnutzung.

Apparate und Versuchsanordnung. Die Ladung der Zelle geschah durch sechs nacheinander geschaltete Akkumulatoren. Während der Ladungen bei konstanter P. D. gingen zu Anfang sehr starke Ströme hindurch, so dass zur Messung zwei parallel geschaltete Ampèremeter dienen mussten. Das eine derselben war ein Evershed-Ampèremeter mit Theilung bis 150 Amp., das andere ein Weston-Ampèremeter mit Theilung bis 100 Amp. Bei einer Ladung mit konstanter P. D. waren anfänglich beide Strommesser in Gebrauch; später, als die Stromstärke unter 100 Amp. gesunken war, wurde das Evershed-Ampèremeter ausgeschaltet und nur das Weston'sche benutzt. Während der Entladungen und der Ladungen bei konstanter S. Str. wurde ebenfalls nur das Weston'sche Instrument in Gebrauch genommen. In Fig. 44 bedeutet


Fig. 44.

A_E das Evershed-Ampèremeter mit dahinter geschaltetem Kohlenwiderstand R_1,

A_W das Weston-Ampèremeter mit dahinter geschaltetem Kohlenwiderstand R_2,

S den Umschalter für Ladung und Entladung,

TT die Klemmen der ladenden Sammlerbatterie,

V das Voltmeter (Hartmann & Braun) mit Theilung bis 3 Volt, stets mit den Klemmen der Zelle *C* verbunden.

Die Bestimmungen des spezifischen Gewichts der Säure in der Zelle wurden mit einem Aräometer ausgeführt, doch führten dieselben nicht zu genauen Werthen, weil wegen des engen Raumes zwischen der Zellenwandung und den Platten das Instrument öfter an diese angezogen wurde.

Spannung. Die Spannung wurde am Schlusse der Ladungen und Entladungen abgelesen, doch war es schwierig, die natürlichen Schwankungen der Voltmeternadel von den durch variirende Spannung hervorgerufenen Oscillationen zu unterscheiden, wenn der Strom geöffnet oder geschlossen wurde. Nach einer Ladung bei konstanter P. D. ging die Nadel stossweise herunter; die Ablesung geschah, als dieser plötzliche Fall vorüber war.

Versuchsergebnisse.

1. Ladung bei konstanter Spannung.

Nach den ersten zwölf Ladungen und Entladungen der ersten Versuchsreihe schien die Zelle „stetig" geworden zu sein, doch schwankte der Nutzeffekt von einem zum anderen Versuch bedeutend. Zum Theil lag dies an der Schwierigkeit, die Minute der Entladung genau festzustellen, als die Spannung auf 1,815 V. gefallen war. Ein Fehler von einer Minute wird leicht gemacht, und wenn die Stärke des Entladungsstroms 36 Amp. beträgt, so bedeutet das einen Verlust von 0,6 Ampère-Stunden Kapacität. Wird daher die Entladung eine Minute zu früh beendigt, so wird für diesen Versuch der gefundene Nutzeffekt kleiner, beim nächsten Versuch grösser als der normale Werth.

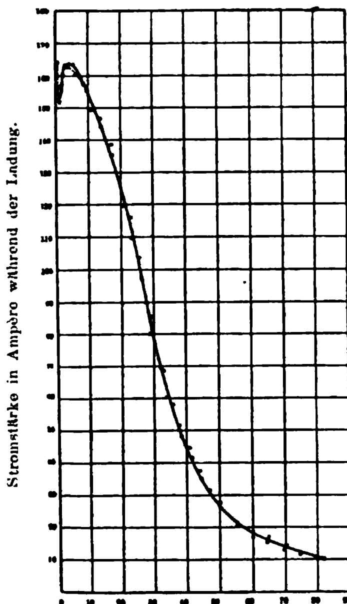
Die Kurve in Fig. 45 verknüpft Stromstärke und Zeitdauer bei den Versuchen 44 und 45 der ersten Versuchsreihe. Die Kurve in Fig. 46 ist dieselbe für die Versuche 6 und 7 der zweiten Versuchsreihe für Ladungen bei konstanter P. D. In Fig. 47 sind die Entladungskurven für die Versuche 6 und 7 (II. Reihe) wiedergegeben. Die beiden Reihen von Punkten bei jeder Kurve fallen fast zusammen, ein Zeichen, dass die Zelle „stetig" geworden ist.

Aus den Ergebnissen der Versuche 37 bis 46 (einschliesslich) der I. Reihe wurde zur Ermittlung des mittleren Nutzeffektes der Durchschnittswerth genommen, desgleichen aus den Resultaten der

Versuche 6 und 7 (II. Reihe). Die Ergebnisse der Versuche 13 bis 49 (I. Reihe) gaben fast denselben Durchschnittswerth wie die ersterwähnten Versuche. Alle drei Resultate sind in Folgendem zusammengestellt.

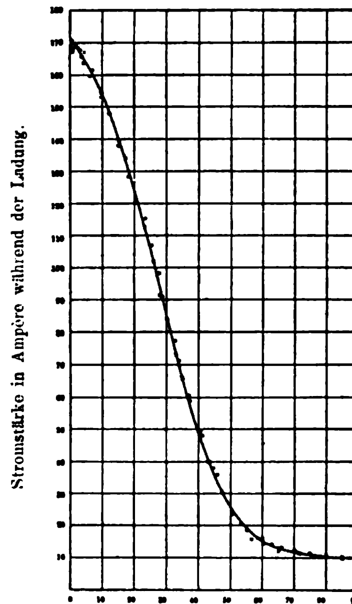
Versuch	Amp.-Stunden		Watt-Stunden		Nutzeffekt	
	zugef.	entn.	zugef.	entn.	Intensität	Energie
I. R. 37—46	91,89	86,07	230,4	163,5	93,7 %	71,00 %
II. „ 13—49	91,97	85,99	230,7	163,2	93,48 „	70,76 „
III. „ 6,7	93,6	85,2	235	161	91,01 „	68,52 „

Die Dichte der Säure war hoch (1,185 bis 1,196) bei den ersten Versuchen, beim neunten Versuch war sie aber auf 1,159 bis 1,175



Zeitdauer seit Beginn der Ladung (Min.).
Tudor-Zelle. Ladung bei konstanter Spannung von 2,508 Volt. x Werthe für Ladung 44, o Werthe für Ladung 45.

Fig. 45.



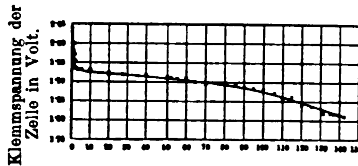
Zeitdauer seit Beginn der Ladung (Min.).
Tudor-Zelle. Ladung bei konstanter Spannung von 2,508 Volt. Zweite Versuchsreihe.
x Werthe für Ladung 6, o Werthe für Ladung 7.

Fig. 46.

gefallen und blieb so bis zum Ende der Versuchsreihe. Während der zweiten Versuchsreihe betrug die Dichte 1,154 bis 1,174.

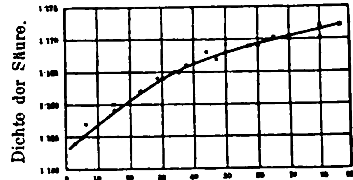
Den Verlauf der Ladung und Entladung zeigen die Kurven. Fig. 48 und 49 veranschaulichen die Schwankungen in der Dichte der Säure während Ladung und Entladung bei den Versuchen 6

und 7. Es geht daraus hervor, dass die Dichtigkeitsabnahme während der Entladung der entnommenen Strommenge nahezu proportional ist, sowie dass auch die Zunahme der Dichte ungefähr im Verhältniss zu der zugeführten Strommenge steht, da die Kurve anfänglich steil anfängt und gegen Ende sich verflacht, entsprechend der schnellen Ladung zu Anfang und der Verlangsamung gegen Ende.



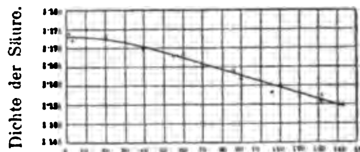
Zeitdauer seit Beginn der Entladung (Min.).
Tudor-Zelle. Entladung bei konstanter Stromstärke von 36 Amp. nach einer Ladung bei konstanter Spannung von 2,608 Volt. Zweite Versuchsreihe. x Werthe für Entladung 6, o Werthe für Entladung 7.

Fig. 47.



Zeitdauer seit Beginn der Ladung (Min.).
Tudor-Zelle. Ladung bei konstanter Spannung. Zusammenhang zwischen Dichte und Zeitdauer. Zweite Reihe. x Werthe für Ladung 6, o Werthe für Ladung 7.

Fig. 48.



Zeitdauer seit Beginn der Entladung (Min.).
Tudor-Zelle. Entladung bei konstantem Strom nach einer Ladung bei konstanter Spannung, Dichte und Zeitdauer. Zweite Reihe. x Werthe für Entladung 6, o Werthe für Entladung 7.

Fig. 49.

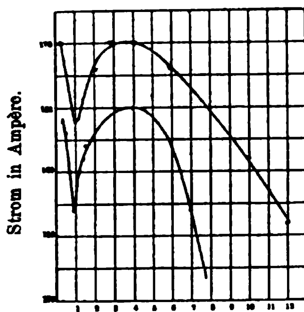
Wenn die Stromstärke schnell gefallen war, trat starke Wasserstoffentwicklung an den negativen Platten ein, also dann, wenn die Strom- und Zeitkurve sich so gedreht hatte, dass sie eine Asymptote zur Abscisse bildete. Die Stromstärke betrug in diesem Augenblick ($^2/_3$ der Gesammtladezeit) 20 Ampère.

Widerstand. Wie erwähnt, liess sich die wahre elektromotorische Kraft der Zelle beim Ende der Ladung und zu Anfang der Entladung schwer feststellen. In einem Falle war sie zu niedrig, im andern zu hoch abgelesen worden und gab daher in beiden Fällen zu hohe Werthe für den Widerstand. Ferner ist beim Beginn von Ladung und Entladung, obwohl die Spannung leicht abzulesen ist, in einem Fall die Stromstärke schwer abzulesen und auch die P. D. stellt sich beim Einschalten direkt auf 2,508 V. ein; im andern Fall schwankt die P. D. der Zelle so stark, dass sie schwer

zu beobachten ist, zumal da auch die Stromstärke von 36 Amp. nicht sogleich beim Stromschluss auftritt. Die Widerstände, wie sie während der letzten Versuche der zweiten Reihe noch gemessen wurden, betrugen:

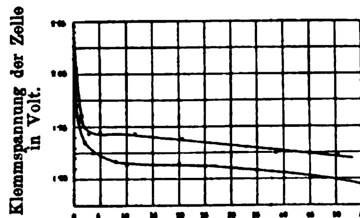
zu Anfang der Ladung	0,0033 Ω
zu Ende der Ladung	0,01 „
zu Anfang der Entladung . . .	0,0043 „
zu Ende der Entladung	0,0033 „

Form der Kurven. Aus Fig. 45 und 46 geht hervor, wie bei fortschreitender Ladung die Stromstärke sinkt. Lässt man den anfänglichen Verlauf der Kurven unberücksichtigt, so bleibt die



Zeitdauer seit Beginn der Ladung (Min.).
Tudor-Zelle. Ladung bei konstanter Spannung. Vergrösserung des Anfangstheils der Kurven. x Werthe für Ladung 41, o Werthe für Ladung 50.

Fig. 50.



Zeitdauer seit Beginn der Entladung (Min.).
Tudor-Zelle. Vergleichung zweier Kurven in ihren Anfangsbewegungen. x Entladung 43 nach einer Ladung bei konstanter Spannung, o Entladung 45 nach einer Ladung bei konstantem Strom.

Fig. 51.

Stromstärke für die ersten fünf Minuten hoch, fällt dann sehr schnell, nimmt weiterhin mässig ab und schliesslich zeigt die Kurve die Neigung, asymptotisch zur Abscisse zu verlaufen. In den meisten Fällen wurde beobachtet, dass anfänglich die Kurve vor ihrem Abfall einen höheren Werth annahm, doch merkte man gegen Ende dieses Abschnittes, dass im ersten Anfang die Kurve doch fiel, um dann aber, ehe sie schnell sank, einen höheren Werth anzunehmen. Nur durch häufige Beobachtungen liess sich diese Erscheinung feststellen. Die Schwankung betrug nur 15 A. und dauerte nur 3 Minuten, ihre Ursache konnte nicht zuverlässig nachgewiesen werden.

Zwischen den Entladungskurven, die nach Ladung mit konstanter P. D. und mit konstanter S. St. erhalten wurden, herrscht eine bemerkenswerthe Verschiedenheit, wie aus Fig. 51 hervorgeht. Nach einer Ladung mit konstanter P. D. ist bei der Entladung die Spannungs-

abnahme in fünf Minuten vorüber, dann bleibt die Spannung für längere Zeit konstant. Nach einer Ladung bei konstanter S. St. tritt kein so plötzlicher Spannungsabfall ein, sondern dieser vertheilt sich auf etwa 10 Minuten; nach dieser Abnahme jedoch sinkt die Spannung stetig weiter.

2. Ladung bei konstanter Stromstärke.

Kapacität. Wie zuvor erwähnt, wurde zuerst mit 20 Amp. geladen, bis die Klemmenspannung der Zelle 2,508 Volt betrug. Hierbei wurde aber eine so niedrige Kapacität erzielt, dass man mit der Ladung bis zu einer höheren Spannung fortfuhr, nämlich bis zu einer Zellenspannung von 2,58 Volt, wodurch der Nutzeffekt um 10% gesteigert wurde, trotzdem aber verhältnissmässig niedrig blieb. Weiteres Steigern erschien nicht räthlich, da dann sehr heftige Gasentwicklung eintrat, ausserdem war aber die Kurve, welche Spannung und Zeit miteinander verbindet, fast horizontal, was die Konstanz der Gegenspannung anzeigte. Die gesteigerte Kapacität nach Versuch 23



Fig. 52.

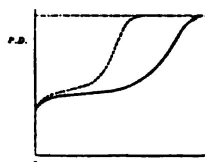


Fig. 53.

hielt nur bis zum Ende der 28. Ladung vor, worauf sie sank. Beim 40. Versuch erreichte sie wieder ihre frühere Höhe und blieb ziemlich gleichmässig. — Zweimal wurde die Entladung zu früh abgebrochen, was auf die nächste Ladung eine merkwürdige Wirkung ausübte. Fig. 52 zeigt, wie die Entladung vorzeitig unterbrochen wurde (wo die ausgezogene Kurve in die punktirte übergeht), und die punktirte Kurve in Fig. 53 legt dar, dass die folgende Ladung bedeutend kürzer dauerte als unter normalen Verhältnissen (ausgezogene Kurve). Auf die kurze Ladung folgte eine normale Entladung, was zur Folge hatte, dass der Nutzeffekt bei diesen beiden Versuchen recht hoch, bei den beiden früheren naturgemäss recht niedrig ausfiel. Der Mittelwerth aus beiden Zahlen war jedoch richtig; die kürzere Ladezeit schien also keinen Einfluss auf den stetigen Zustand der Zelle ausgeübt zu haben.

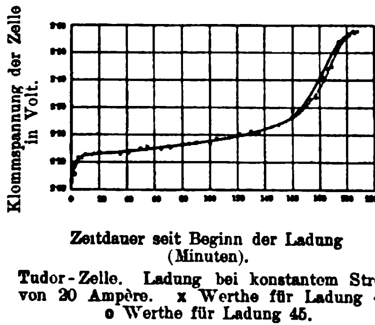
Nutzeffekt. Aus den Ladungs- und Entladungskurven geht hervor, dass die der Zelle zugeführte und entnommene Energie während der Versuche fast konstant geworden war. In Fig. 54

und 55 sind diese Kurven für die Versuche 44 und 45 wiedergegeben, deren Mittelwerthe der folgenden Arbeitsberechnung zu Grunde gelegt wurden.

Ampère-Stunden		Watt-Stunden		Nutzeffekt	
zugeführt	entnommen	zugeführt	entnommen	Stromstärke	Energie
68,35	65,25	152,1	123,1	95,4 %	80,95 %

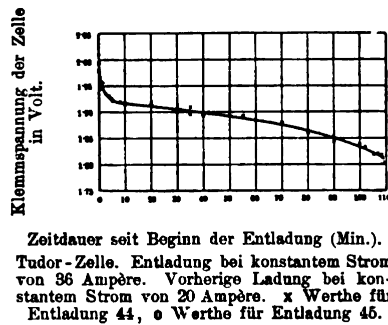
Setzt man die gesammte zugeführte Energiemenge im Verhältniss zur gesammten entnommenen Energiemenge (Versuche 23 bis 45), so erhält man als Durchschnittswerthe:

Mittl. Nutzeffekt an Stromstärke . . . 95,08 %
" " " Energie . . . . 81,02 %.



Zeitdauer seit Beginn der Ladung (Minuten).
Tudor-Zelle. Ladung bei konstantem Strom von 20 Ampère. x Werthe für Ladung 44, o Werthe für Ladung 45.

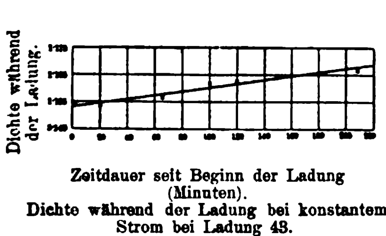
Fig. 54.



Zeitdauer seit Beginn der Entladung (Min.).
Tudor-Zelle. Entladung bei konstantem Strom von 36 Ampère. Vorherige Ladung bei konstantem Strom von 20 Ampère. x Werthe für Entladung 44, o Werthe für Entladung 45.

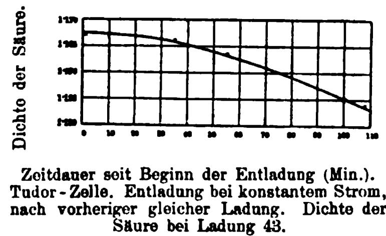
Fig. 55.

Dichte. Die Schwankungen der Dichte betrugen im Mittel 1,155 bis 1,167, waren also geringer als bei der Ladung bei konstanter P. D. Dieses war zu erwarten, da in den letzten Fällen die



Zeitdauer seit Beginn der Ladung (Minuten).
Dichte während der Ladung bei konstantem Strom bei Ladung 43.

Fig. 56.



Zeitdauer seit Beginn der Entladung (Min.).
Tudor-Zelle. Entladung bei konstantem Strom, nach vorheriger gleicher Ladung. Dichte der Säure bei Ladung 43.

Fig. 57.

Kapacität grösser war, in Folge längerer chemischer Einwirkung. Fig. 56 und 57 veranschaulichen das Steigen und Fallen der Dichte während der Ladung bezw. Entladung. In ersterem Falle ist das Steigen ein stetiges, im zweiten ist die Abnahme anfangs schwächer.

Beim Laden trat bei einer Spannung von 2,4 Volt Gasentwicklung ein, und zwar etwa drei Stunden seit Beginn des Ladens; dieser Moment ist in der Kurve durch einen Wendepunkt bezeichnet.

Widerstand. Die angenäherten Werthe für den Zellenwiderstand zu Anfang und zu Ende der letzten Versuche sind:

Zu Anfang des Ladens . . . . . 0,0038 Ohm,
zu Ende des Ladens . . . . . . 0,0077 „
zu Anfang des Entladens . . . . 0,0041 „
zu Ende des Entladens . . . . . 0,0034 „

Form der Kurven. Die Form der Ladungs- und Entladungskurven bedürfen, da sie allgemein bekannt sind, keiner weiteren Erläuterung. Während des Ladens steigt die P. D. während der ersten Minuten schnell, nimmt dann gleichmässig bis gegen Ende zu, wo sie zwar schnell ansteigt, schliesslich aber in die Horizontale überzugehen scheint. Bei der Entladung ist nach einem plötzlichen Abfall die weitere Abnahme langsam und gleichförmig und wird erst gegen Ende, als unterbrochen wurde, beschleunigt.

Vergleichung beider Verfahren.

Die physikalischen Eigenthümlichkeiten der beiden Ladeverfahren sind einander schon gegenübergestellt worden. Es erübrigt nur noch, die aus der Untersuchung von Cahen und Donaldson hervorgehenden technischen Folgerungen zu besprechen. Die Hauptpunkte, welche einer Vergleichung unterzogen werden müssen, sind folgende:

1. Entladungskapacität oder der Zelle entnehmbare Energie,
2. die zum Laden erforderliche Zeit,
3. Aufspeicherungsvermögen, Verhältniss zwischen abgegebenen und aufgenommenen Wattstunden,
4. Konstanz der P. D. während des Endladens,
5. Lebensdauer der Zelle.

Die ersten drei Punkte werden am besten in folgender Tabelle gegenübergestellt:

Ladungsmethode	Ladezeit	Entnommene Amp.-Std.	Entnommene Wattstd.	Nutzeffekt Intensität	Nutzeffekt Energie
konst. S. Str.	206 Min.	65,25	123	95,5 %	81,0 %
konst. P. D.	82 „	86,0	136	93,5 „	70,5 „

Hieraus geht hervor, dass zum Laden bei konstanter P. D. kaum halb so viel Zeit verbraucht wird als zum Laden bei konstanter S. Str. Auch ist in ersterem Falle die Kapacität 30 % grösser, aber der Energienutzeffekt 10 % geringer. Dieser Verlust ist ohne Zweifel auf Erhitzung in Folge der starken Anfangsströme zurückzuführen.

Was Punkt 4 betrifft, so ist schon darauf hingewiesen worden, dass nach einer Ladung bei konstanter P. D. die Entladungsspannung viel gleichmässiger ist als nach einer Ladung bei konstanter S. Str.

Zur Untersuchung der Lebensdauer einer bei konstanter P. D. geladenen Zelle ist eine längere Versuchsreihe nöthig. Nach den bisherigen Versuchen kann angenommen werden, dass nach 50 Ladungen bei konstanter P. D. die Zelle nicht merklich abgenutzt war.

Einige Monate vor Ausführung obiger Untersuchung war eine Reihe von unzusammenhängenden Ladungen bei konstanter P. D. mit derselben Zelle vorgenommen worden. Hierbei wurde eine Entladungskapacität von 157 Wattstunden und ein Energienutzeffekt von ungefähr 68 % erhalten.

Einige nach Abschluss der Untersuchung vorgenommene Entladungen und Ladungen gestatten keinen Schluss, ob weiter eine Abnutzung der Zelle eingetreten ist.

Ueber das Ladeverfahren lässt sich also kurz folgendes Urtheil fällen:

Vortheile: Das Laden bei konstanter Potentialdifferenz geht weit schneller von statten, erlaubt merklich mehr Energie in der Zelle aufzuspeichern und liefert eine gleichmässigere Spannung bei der Entladung als das bisher übliche Laden bei konstanter Stromstärke.

Nachtheile: Der Nutzeffekt in Wattstunden ist bei dem neuen Verfahren etwas geringer als bei dem bisherigen, die Vortheile sind also mit einem kleinen Energieverlust verknüpft.

Die **technische Herstellung von Bleiakkumulatoren** muss als ein seit langer Zeit so gründlich durchgearbeitetes Feld angesehen werden, dass unerwartete Funde von grundsätzlicher Bedeutung kaum mehr zu hoffen sind. Als wesentlicher Fortschritt allgemeiner Art darf die in den letzten Jahren immer weiter eindringende Erkenntniss gelten, dass es einen schlechtweg besten Akkumulator nicht giebt und nicht geben kann, sondern dass die verschiedenen Sorten für verschiedene Zwecke, jede an ihrem Platze, besondere Vorzüge bieten, somit die Verbesserungen in der Richtung zu suchen sind, Typen zu bauen, welche eine oder zwei starke Seiten ohne allzusehr ausgeprägte Schwächen haben.

Den Löwenantheil an Patenten nehmen wiederum die Neuerungen an Trägern für die aktive Masse in Anspruch; wie üblich stösst man darunter wieder auf viele alte Bekannte. So ist es beispielsweise unerfindlich, was neu sein soll an dem Vorschlage von Grindle (Engl. Pat. Nr. 10472 [1996]), einer Veränderung

der **Massenträger** dadurch vorzubeugen, dass man anstatt des reinen Bleis solches mit einer Decke oder einem Kern aus Hartblei verwendet. Gemäss dem Umstande, dass neuerdings für sehr rasche Ladung und Entladung von verschiedenen Seiten wieder reine Planté-Akkumulatoren in Aufnahme kommen, wendet sich diesen auch wieder die Anfmerksamkeit zu; so enthält das Engl. Pat. Nr. 29273 (1897) von H. Lake eine aus der Abbildung (Fig. 58) ohne Weiteres verständliche Plattenkonstruktion für die Zwecke der Planté-Formation.

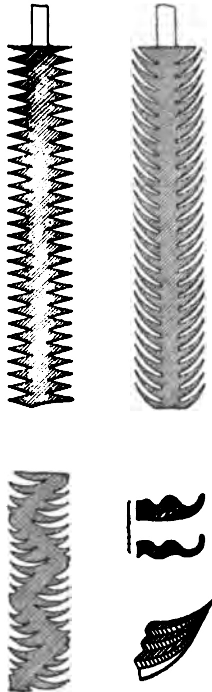


Fig. 58.

E. Riley (Electr. Engin. LXIV, 1668) erzeugt auf eine recht sinnreiche Weise Platten, welche zwar in erster Linie für direkte Formirung, jedoch auch für Pastirung vorzüglich geeignet sein sollen. Auf beiden Seiten einer Bleiplatte wird feines Eisendrahtnetz eingepresst und hierauf durch verdünnte Säure wieder herausgelöst. Dadurch wird die Platte mit feinen Rillen bedeckt und diese Rillen sind, was sehr wichtig ist, oben auf der Plattenoberfläche enger als innen, da sich beim Einpressen des Drahtnetzes das hervorquellende Blei über den Drähten theilweise wieder schliesst.



Fig. 59.

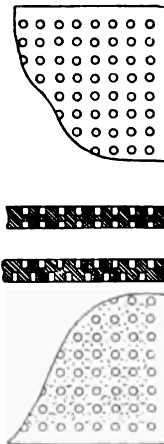


Fig. 60.

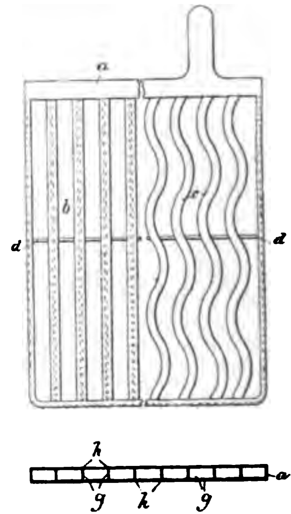


Fig. 61.

Fig. 59 veranschaulicht in natürlicher Grösse die Oberflächenbeschaffenheit einer derartigen Platte.

Das Engl. Pat. Nr. 9631 (1897) von J. Dunn bezieht sich auf Akkumulatorengitter von ziemlich einfacher Form. Fig. 60 und 61 veranschaulichen die Konstruktion.

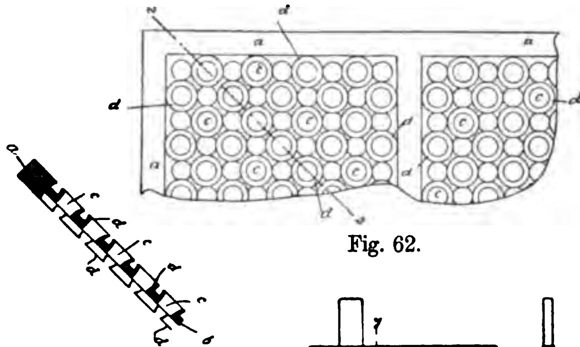


Fig. 62.

Fig. 63.

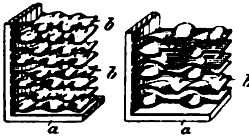


Fig. 64.

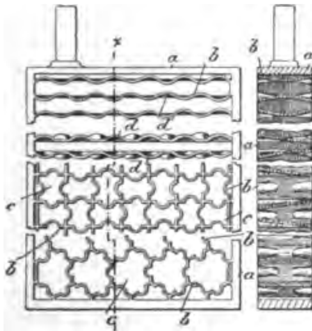


Fig. 65.

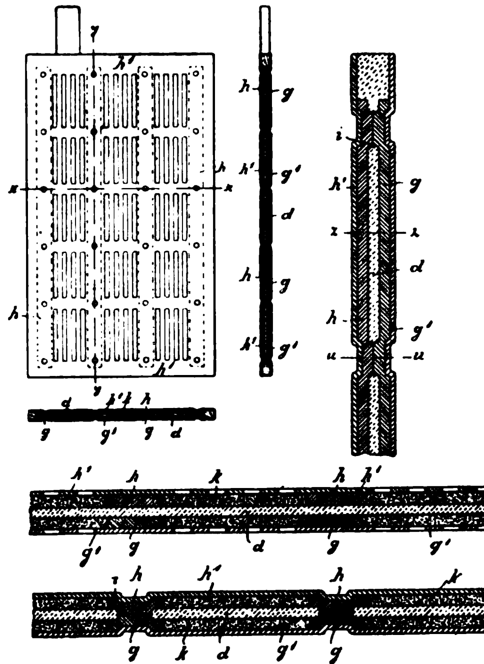


Fig. 66.

Mac Lean hat sich durch das Engl. Pat. Nr. 9456 (1897) Gitterplatten aus gepresstem Blei schützen lassen, deren Gestalt aus Fig. 62 und 63 ersichtlich ist.

In dem D. R. P. Nr. 94138 und dem damit übereinstimmenden Amerik. Pat. Nr. 599718 (1898) beschreibt W. Majert eine Gitterform, die besonders deshalb konstruirt ist, um die Expansion der

aktiven Masse zu ermöglichen, wie aus den Fig. 64 und 65 zu ersehen ist.

Bisher hat sich die Benutzung nichtleitender Stoffe als Baubestandtheil von Akkumulatorplatten technisch noch nicht bewährt, obgleich sie schon oft versucht worden ist. Auch jetzt ist wieder über solche Konstruktionen zu berichten; so schildert das Engl. Pat. Nr. 26656 (1897) von P. F. Ribbe eine Akkumulatorenplatte mit einer Hülle aus Celluloid mit Oeffnungen derart, dass in den entstandenen Höhlungen die aktive Masse gehalten wird. Aus der Fig. 66 geht die Konstruktion genügend deutlich hervor.

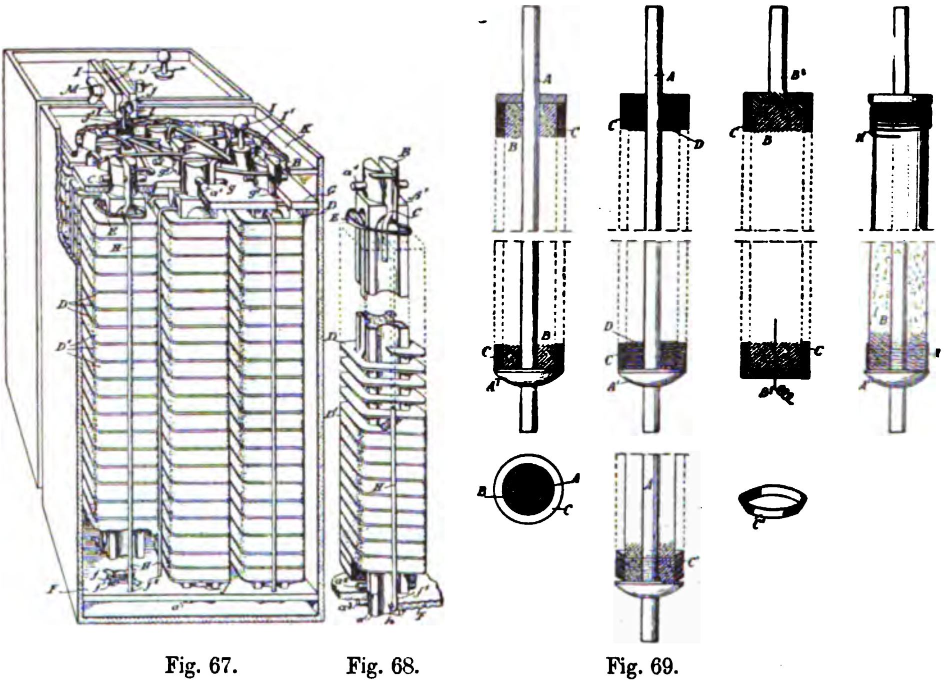


Fig. 67. Fig. 68. Fig. 69.

Eine Elektrodenkonstruktion eigenartiger Form, die besonders das Auseinanderfallen der aktiven Masse in Folge von Volumänderungen vermeiden soll, enthält das Engl. Pat. Nr. 8231 (1897) von C. Riordon; aus den Fig. 67 und 68 ist dies ziemlich klar ersichtlich. Die aktive Masse liegt zwischen spiralförmig gewundenen Scheidewänden aus Celluloid; ein Bleikern dient als Stromleiter.

Denselben Zweck sucht auf ähnliche Weise G. Philippart (Engl. Pat. Nr. 1194 von 1898) zu erreichen. Die aktive Masse ist von einer Hülle aus geeignetem Material (z. B. Celluloid) in Form von Ringen oder einer Umwicklung umgeben (Fig. 69).

Entwisle will Sammler-Batterien in der Weise verbessern, dass er ihnen eine leichtere Konstruktion verschafft, welche grössere Kapacität und Haltbarkeit dadurch gewährleisten soll, dass ein Verziehen der Platten, Kurzschluss und das Herausfallen der Masse verhindert wird (Engl. Pat. Nr. 6818 von 1897). Die positive Elektrode besteht aus einer porösen Platte von Bimsstein, welche innen und aussen Superoxyd enthält; diese wird umschlossen von einer

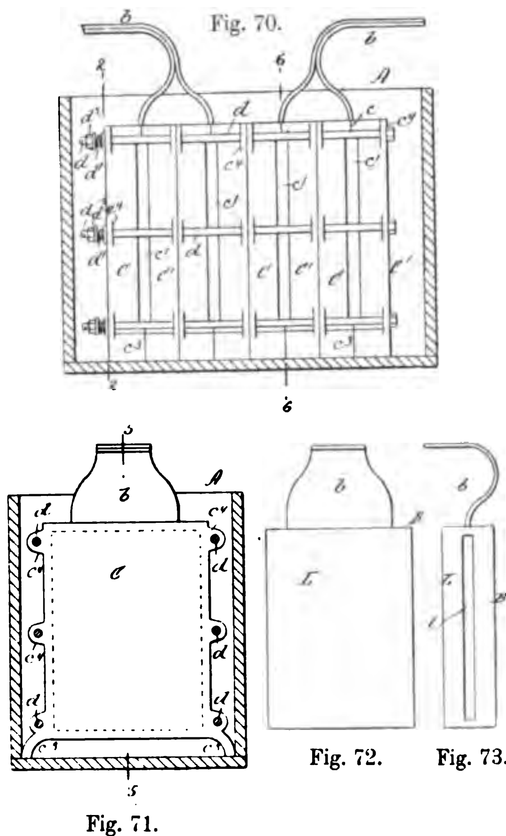


Fig. 70.

Fig. 71. Fig. 72. Fig. 73.

eng anliegenden Bleikiste, welche jedoch den Säurezutritt gestattet. Zwischen der Oberfläche des Superoxydes und der Innenfläche der Bleikiste wird eine Schicht von Koksstaub eingeschaltet. Wesentlich ist die Verwendung des Bimssteins. Beistehende Figuren erläutern die Einzelheiten der Konstruktion. Fig. 70 zeigt die Seitenansicht der montirten Zellen in dem Gefäss *A*, welches den Elektrolyten enthält. Fig. 71 ist die Vorderansicht (Schnitt durch *2—2* der Fig. 70). Fig. 72 zeigt die Vorderansicht, Fig. 73 die der Seite

einer Einzelzelle. Fig. 74 giebt einen Schnitt durch die Mitte der vier Zellen, Fig. 75 einen solchen durch *6—6* der Fig. 70. Fig. 76 und 77 sind Schnitte durch die poröse Platte. Fig. 78 stellt die Hälfte eines Rahmens dar. Jede Einzelzelle *B* ist von zwei Rahmenhälften aus nicht leitendem Material eingeschlossen, welche durch *d* verschraubt werden, die Säure erhält durch Schlitze und Löcher $C^1 C^2$ Zutritt. Jede Einzelzelle hat eine Bleiumhüllung L_1 mit Schlitzen,

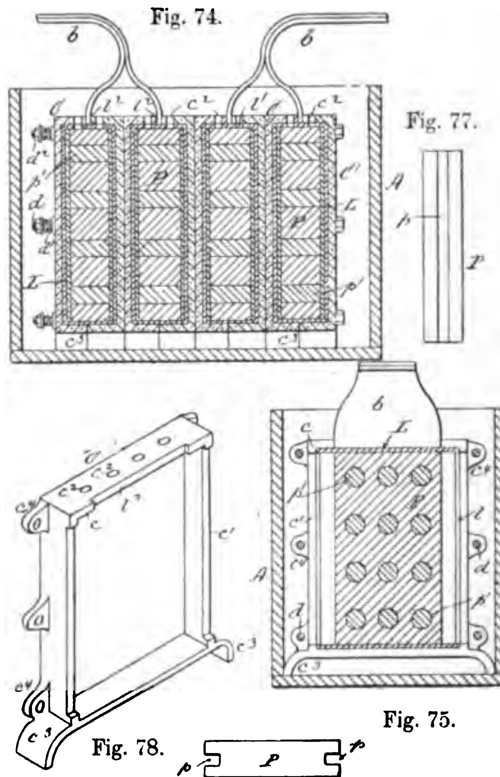


Fig. 74. Fig. 77. Fig. 75. Fig. 78.

Fig. 76.

Löchern l und l^2, welche mit denen des Rahmens c^1 und c^2 korrespondiren. Die poröse Bimssteinplatte *P* hat aussen Riefen *p* und transversale Durchbohrungen p^1, welche mit Superoxydmasse ausgefüllt werden. Ueber der Superoxydschicht lagert noch die Kohlenstaubschicht. Die Bleihülle ist aus zwei Hälften hergestellt. Auf dieser werden die Leitungsdrähte angelötet. Ueber die Stromzu- und -ableitung der Superoxydplatte schweigt die Patentschrift!

Nach dem Engl. Pat. Nr. 4916 (1897) von E. Heyl werden die positiven Elektroden für Akkumulatoren aus feinem Bleidraht in Form eines dichten Gewebes hergestellt und diese Gitter nachträglich formirt oder auch pastirt. Damit nun bei einer Durchformation das Auseinanderfallen verhindert wird, überzieht der Erfinder seine Platten vor der Formation mit Kautschuk, indem er dieselben in eine dünne Kautschuklösung taucht. Den nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibenden Ueberzug härtet er durch Vulkanisiren. Die Oberfläche einer solchen Platte ist allerdings recht gross, ob dieselbe aber nach dem Ueberziehen mit Kautschuk noch wirksam ist, erscheint recht zweifelhaft.

Noch weniger brauchbar erscheint die neue Gitterart für Sammler von D. d'Arbel (Engl. Pat. Nr. 3368 von 1898). Ein Metallkasten aus geeignetem Metall ist oben offen und auf zwei Breitseiten mit Gittergeflecht versehen; als Paste dient für positive Platten eine Mischung aus Mennige, Wasser und Schwefelsäure, für negative eine solche aus Glätte, Wasser und Schwefelsäure; diese Paste wird in den besagten Kasten eingefüllt. Als Elektrolyt dient eine Lösung von Chlorblei, Kochsalz und Schwefelsäure! in Wasser oder auch Chlorcalcium statt Chlorblei. Neu ist die Verwendung von Chloriden im fertigen Akkumulator. Der Erfinder wird an dieser Neuerung wenig Freude erleben.

Als hübsche Leistung möge noch das Engl. Pat. Nr. 9778 (1898) von M. Bernstein erwähnt sein. Dieser sonderbare Bau von Akku-



Fig. 79.

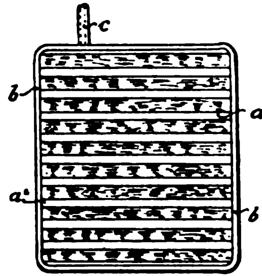


Fig. 80.

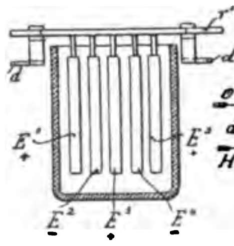


Fig. 81.

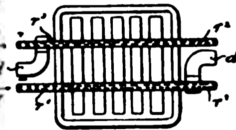


Fig. 82.

mulatorplatten soll eine kontinuirliche Regeneration der aktiven Masse ermöglichen. Das Wesentliche an der Erfindung sind Gaskanäle im Innern der Platten; bei jeder Zelle kommuniziren die gleichpoligen Platten mittels Röhren, ebenso diese Röhren bei einer grösseren Batterie wieder untereinander; aus den Fig. 79 bis 82 ist die Anordnung ersichtlich. Das ganze System macht den Eindruck eines Gaselementes, und die theoretische Erklärung, die der Erfinder giebt,

ist auch in diesem Sinne gehalten; der Sauerstoff soll das Blei in Dioxyd, der Wasserstoff das Dioxyd in Monoxyd verwandeln. Damit kein Gas verloren geht, empfiehlt der Erfinder das Anbringen von Gasdruckcylindern als Reservoire. Dass die Batterie funktionirt, ist zuviel verlangt.

Unter den Neuerungen zur Herstellung der wirksamen Masse von Akkumulatoren findet sich kaum eine, die als Fortschritt gelten kann.

C. A. Bennet verwendet nach dem Engl. Pat. Nr. 26441 von 1897 elektrolytisches Bleiweiss oder Bleioxydhydrat als Bestandtheil der Paste; ohne Zweifel ganz gut, aber schon längst von Pollak (Frankfurt a. M.) angegeben.

Das Engl. Pat. Nr. 5805 (1897) von D. G. Fitz-Gerald beschreibt ein Verfahren, wonach Bleischwamm auf eine Bleiplatte von der Form der fertigen Elektrode oder auf ein endloses Bleiband elektrolytisch niedergeschlagen wird. Das ausgeschiedene Metall wird nachher durch Druck dichter gemacht und zwar in einem besonderen Apparate, dessen Hauptbestandtheil hölzerne Walzen bilden, zwischen denen die Platten durchgehen. Auf diese Weise soll bei geringem Gewichte grosse Dauerhaftigkeit erzielt werden.

Nach W. Hanscom und A. Hough (Engl. Pat. Nr. 25703 von 1897) wird eine Paste aus Ammoniumsulfat, Zucker und Bleiglätte in eine solche Form gepresst, dass eine Platte mit dickem wulstigen Rand und ebensolchen Querstreifen in der Mitte resultirt. Diese Platte wird dann in geeigneter Weise zu Bleischwamm reduzirt und nun der Rand und Mittelstreifen zusammengepresst, so dass der gleiche Querschnitt, den die Platte besitzt, herauskommt. Der Zusatz von Zucker soll die Sulfatbildung verhindern.(?) Ein Vortheil gegenüber gewöhnlichen Masseplatten soll in der erzielten innigen Verbindung zwischen Rahmen und aktiver Masse liegen. Die positiven Platten müssen aus negativen hergestellt werden.

Aus einer Lösung von Bleinitrat wird laut Angabe des Engl. Pat. Nr. 4825 (1898) von R. Knöschke durch Einstellen von Zink, Kohle? oder Koks? schwammförmiges Blei abgeschieden und dieses dann zum Pastiren verwendet, eventuell mit Substanzen, wie: Bleiglätte, Mennige oder Braunstein(!) vermischt, um es poröser zu machen. Bekanntlich ist Mangan im Akkumulator zu vermeiden (siehe von Knorre, Zeitschr. für Elektrochemie 3. 362).

Das Verfahren des Engl. Pat. Nr. 5826 (1897) von A. Schanschieff bezweckt die aktive Masse poröser zu machen. Der Er-

finder bedient sich hierzu nicht der gewöhnlich gebrauchten Mittel, „etwa des Zusatzes von Kohle zur Paste", sondern er verwendet organische Säuren, wie Weinsäure, Essigsäure, Ameisensäure oder Citronensäure. Die C-, H- und O-haltige Paste soll bei der Formation Sauerstoff und Wasserstoff abgeben, und es soll Kohle als sehr poröse Masse hinterbleiben. — Dies wäre also eine Verkohlung bei gewöhnlicher Temperatur und auf nassem Wege; vielleicht finden sich gar künstliche Diamanten in der Masse, deren Gewinnung der Erfinder zu patentieren vergessen hat!

Gleichen Ranges ist das Engl. Pat. Nr. 12019 (1898) von H. Tobler. Der Erfinder stellt aktive Masse für Akkumulatoren aus Bleisulfat und Graphit dar, indem er Bleioxyd mit Graphit gemischt in Gitter einstreicht und diese mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration so lange behandelt, bis alles Bleioxyd in Bleisulfat verwandelt ist. Der Zusatz von Graphit soll die Leitfähigkeit(!) erhöhen. — Das einfachste Mittel, um die Unwirksamkeit eines Akkumulators zu erzielen!

Einen sehr umständlichen Weg zur Herstellung der wirksamen Masse schlägt A. J. Marquand ein. (Engl. Pat. Nr. 7027 von 1897.) Es werden hiernach Bleigitter durch Erhitzen in Schwefeldampf mit Schwefelblei überzogen; diejenigen Stellen des Gitters, welche frei bleiben sollen, werden mit Emaille überdeckt. Das Schwefelblei wird dann durch Elektrolyse in verdünnter Schwefelsäure zu Blei reduzirt und so die negativen Platten erhalten; die positiven werden durch Umkehrung des Stromes erzeugt. Ein anderes Verfahren besteht darin, eine Paste aus Blei und Schwefel im Gitter vorsichtig zu erhitzen, ohne dass der Rahmen schmilzt; das so erhaltene Schwefelblei wird dann wieder elektrolytisch umgewandelt. Als Elektrolyt dient verdünnte Schwefelsäure oder eine solche, welche andere Säuren des Schwefels enthält, z. B. Thionsäure (?) oder deren Salze. Es soll durch diese Erfindung die Sulfatbildung vermieden werden. Dies ist weder das erste sonderbare Rezept zur Verhinderung der Sulfatbildung, noch wird es das letzte sein.

Als Flüssigkeit zum Anrühren der Paste verwendet C. Marschner (Engl. Pat. Nr. 18029 von 1897; Nachtag zum Engl. Pat. Nr. 12250 von 1896) ein Gemisch einer Lösung von Bernsteinharz in Dichlorhydrin (!) oder Epichlorhydrin (!) mit Alkohol.

In Conders Sammler (Engl. Pat. Nr. 18951 von 1896) besteht der Träger aus zwei verlötheten oder zusammengenietheten Metallgittern, die aktive Masse für die negativen Platten aus Magnesiumsulfat, Mennige, Bleiglätte, Glycerin und verdünnter Schwefelsäure,

für die positiven Platten aus denselben Bestandtheilen in etwas anderem Mischungsverhältnisse. Die Masse wird in die Träger gepresst und dann elektrolytisch formirt. Worin liegt hier die Neuheit der „Erfindung"?

Neue Gedanken in Betreff des Aufbaues und der gesammten Anordnung von Sammlerzellen sind kaum zu Tage getreten.

Der Akkumulator von Capponi enthält Elektroden aus porösem Blei, welches nach einem besonderen, einfachen und verhältnissmässig wohlfeilen Verfahren hergestellt wird. Sie sind durch poröse Diaphragmen (!) von einander getrennt. Ihre Formirung erfolgt durch eine einzige Ladung, die bis zum Auftreten einer Gasentwicklung an der positiven Elektrode fortgesetzt wird. Die Lebensdauer der Elektroden soll bei richtiger Behandlung eine sehr grosse, die spezifische Kapacität erheblich grösser als die der gewöhnlichen Akkumulatoren sein. Und die Lebensdauer der porösen Diaphragmen?!

H. S. Lloyd ordnet die einzelnen Zellen einer Sammler-Batterie als vertikale Säule an, wobei die Elektroden horizontal zu liegen kommen (Engl. Pat. Nr. 2789 von 1897; Am. Pat. Nr. 604 588). Die einzelnen Zellen sind gleichförmig, lassen sich leicht zusammenstellen und auswechseln. Jede Zelle bekommt ihre richtige Menge Säure, die Elektroden sind stets von Flüssigkeit bedeckt. Der Elektrolyt wird oben aufgegossen, füllt die einzelnen Zellen; der überschüssige läuft von selbst ab. Die entwickelten Gase können leicht entweichen. Die beigegebenen Figuren erläutern die Einrichtung und den Aufbau der Zellen. Fig. 83 zeigt einen Querschnitt durch eine Reihe aufeinander gesetzter Zellen. Fig. 84 giebt eine perspektivische Ansicht einer Einzelzelle, Fig. 85 und 86 einen Querschnitt durch letztere in den Linien *3—3* und *4—4*. Fig. 87 ist ein Schnitt durch *5—5*. Fig. 88 zeigt eine ähnliche Zelle wie Fig. 84, aber in vereinfachter Form. Die Zellen sind aus nichtleitendem Material (Hartgummi, Glas) hergestellt und haben quadratische oder rechteckige Form; in der Mitte des Bodens läuft eine Rinne, welche etwas Quecksilber enthält, um die direkt darauf liegende Elektrode x in Kontakt zu bringen. In den Ecken der Zelle sind Eckstücke b vorhanden, auf denen die andere Elektrode x^1 aufliegt. An den beiden Enden der Quecksilberrinne sind Abtheilungen, deren Konstruktion aus den Figuren ersichtlich ist, angeordnet, welche zum Theil am Boden offen sind, um die Verbindungen der Elektroden hindurchzulassen; durch dieselben erfolgt das Ueberlaufen der Säure, und umgekehrt das Aufsteigen der Gase. Auf der Spitze einer solchen Zellenserie befindet sich eine trichterartige Deckelplatte mit Oeffnungen

für den Einguss der Säure und den Austritt der Gase. Die unterste Zelle ist etwas abweichend konstruirt; sie enthält das Abflussrohr *p* für die Säure und die Oeffnung für das eine Polende. Beliebig viele Zellen können übereinander gesetzt werden, sie nehmen nur so viel Raum weg wie eine einzige Zelle.

Fig. 83.

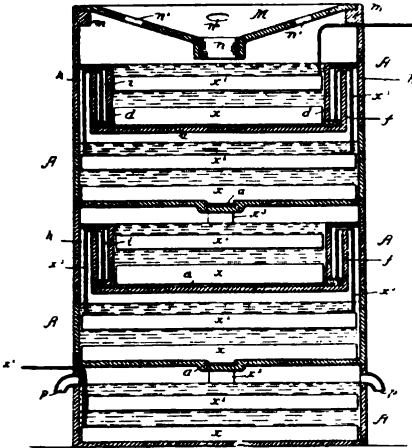
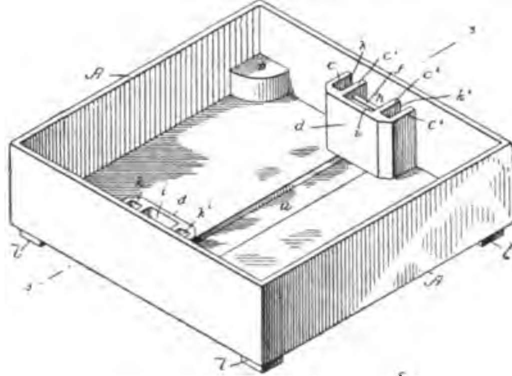


Fig. 84.



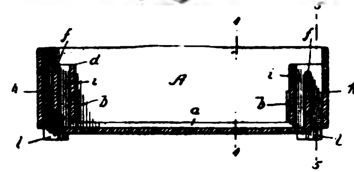


Fig. 85.

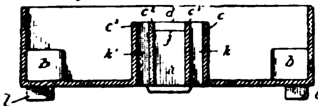


Fig. 87.

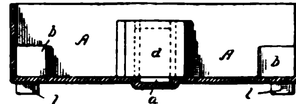


Fig. 86.

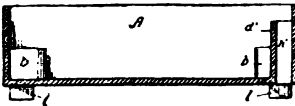


Fig. 88.

Es möge hierzu nur bemerkt sein, dass die Akkumulatorenfabrik Gelnhausen (de Khotinsky), welche früher Zellen mit wagerechten Elektroden baute, schon längst davon abgekommen ist.

Wenn von den wenigen im Jahre 1898 bekannt gewordenen **Nichtblei-Akkumulatoren** die von A. Werner und P. Kilduchevsky (Elektr. Engin. LXIV, 1666; D. R. P. Nr. 100972; Engl. Pat. Nr. 12443 von 1897) konstruirte Cadmium-Bleisuperoxyd-Zelle hier besprochen wird, so soll damit nicht gesagt sein, dass dieser Sammler sich bereits technisch bewährt hat. Als positive Pole dienen die üblichen Bleisuperoxydplatten, als negative dünne Bleche aus galvanisirtem Eisen oder anderen geeigneten Metallen, auf welche eine magnesiumhaltige Schicht von Cadmium oder Zink elektrolytisch

niedergeschlagen ist; das Magnesiumsulfat soll den Metallniederschlag hart, dicht und festhaftend machen. Ein Gemisch von Magnesiumsulfat, Cadmiumsulfat und Zinksulfat in wässeriger Lösung von verschiedener Konzentration, je nachdem die Entladungen rasch oder langsam erfolgen sollen, wird als Elektrolyt verwendet. Angaben über die Leistungsfähigkeit sind zwar reichlich vorhanden, aber trotz der vielen Zahlenwerthe so unvollständig, dass man sich einstweilen kein richtiges Urtheil zu bilden vermag.

Jedenfalls bleibt ein Akkumulator, der den Bleiakkumulator aus dem Felde schlagen könnte, noch zu erfinden.

Deutsche Patente.

Mouterde, Chavant u. George Nr. 92328.
Klüppel Nr. 96019.
Bommel, Bisson, Bergès & Co. Nr. 96082.
Elektr. Gesellsch. Triberg Nr. 96429.
Vaughan-Sherrin Nr. 96663.
Kayser & Co. Nr. 97545.
Francke Nr. 98195.
Ribbe Nr. 98274.
Smith Nr. 98513.
Harris und Holland Nr. 99006.
Kraushaar Nr. 99543.
Müller Nr. 99544.
Marckwald Nr. 99572.
Lehmann Nr. 100131.
Tribelhorn Nr. 100776.
Fuller Nr. 100777.
Akk.-Fabrik Maarsen Nr. 100878.
Werner Nr. 100972.
Hammacher Nr. 101026.
Dujardin Nr. 101359.

Englische Patente.

Von 1896.

Grindle Nr. 10472.
Marschner Nr. 12250.
Conders Nr. 18951.
May und King Nr. 25701.
Kennedy Nr. 26059.
Lukas Nr. 28511.
King Nr. 29115.

Von 1897.

Rodenberg Nr. 203.
King Nr. 425.
Handcock und Dykes Nr. 1203 u. 1204.
Wade Nr. 1430.
Bonson Nr. 2418.
Lloyd Nr. 2789.
Payen Nr. 3346.
Heyl Nr. 4916.
Fitz-Gerald Nr. 5805.
Schanschieff Nr. 5826.
Marquand Nr. 7027.
Everard Nr. 7314.
Riordon Nr. 8231.
Mc Lean und Burnett Nr. 9456.
Dunn Nr. 9631.
Lindner Nr. 11861.
Werner und Kilduchevsky Nr. 12443.
Heinemann Nr. 15047.
Barber und Starkey Nr. 15879.
Leitner Nr. 16816.
Garcia Nr. 17316.
Marschner Nr. 18029.
Mc Dougall Nr. 18796.
Kennedy Nr. 19638.
Guelzow Nr. 19846.
Lehmann und Mann Nr. 20145.
Müller Nr. 20845.
Hart Nr. 21704 und 21705.
Paris Nr. 23332.
Fabian Nr. 24051.
Lloyd Nr. 24150.
Bennet Nr. 26441.

Ribbe Nr. 26656.
Tribelhorn Nr. 26680.
Leitner Nr. 27725.
Dujardin Nr. 28242.
Payen Nr. 28460.
Francke Nr. 29273.
Engl Nr. 29507.
Brown und Kamperdyk Nr. 29710.
Menges Nr. 30441.

Von 1898.

Pollak Nr. 932.
Philippart Nr. 1194.
Adamson und Allan Nr. 1735.
d'Arbel Nr. 3368.
Knöschke Nr. 4825.
Bernstein Nr. 9778.
Ashley Nr. 11676.
Tobler und Graeber Nr. 12019.
Dämm Nr. 13960.
Francke Nr. 15028.
Burns Nr. 15222.

Amerikanische Patente.

Barber Nr. 593559 (1897).
Ashley Nr. 594313 und 595132.
Rively Nr. 595208.
Ribbe Nr. 595580.
Clerc und Pignault Nr. 595695.
Harris und Holland Nr. 598926.
Crowdus Nr. 599315 (1898).
Majert Nr. 599718.
Julien Nr. 600693.
Kaufmann Nr. 601471.
Schneider Nr. 602172.
Washburn Nr. 602176.
Darling Nr. 603361.
Rosler Nr. 604418.
Lloyd Nr. 604588.
Ribbe Nr. 607078.
Walter Nr. 608015.
Marschner Nr. 608614.
Rively Nr. 608714.
Miller Nr. 610190.
Edgerton Nr. 614539.

Anderweitige Quellen elektrischer Energie.

Erfindungen von Apparaten, welche zur Erzeugung stärkerer thermoelektrischer Ströme verwendbar sind, fehlen im Berichtsjahre völlig. Die Thermosäule von H. Rubens (Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterricht **11**. 126—130) dient einem anderen Zwecke, nämlich der feinen Temperaturmessung. Rubens benutzt Konstantan und Eisen (53 Millivolt pro Celsiusgrad) statt des schwerer zu bearbeitenden Antimon-Wismut, und zwar in ganz dünnen Drähtchen, um die Wärmekapacität zu verringern, und erreicht dadurch schnelleres Einstellen. Auch lassen sich die temperaturempfindlichen Stellen näher zusammenrücken und so eine gleichmässigere Temperaturdifferenz erzielen. Verf. beschreibt eine Ausführung von Keiser und Schmidt nach seinen Angaben, die eine Empfindlichkeit von 0,00106 Volt pro Celsiusgrad erreichen lässt mit dem inneren Wider-

stand 3,5 Ω, und ermöglicht, noch sehr empfindliche Galvanometer zu benutzen, so dass Temperaturerhöhungen von weniger als ein Milliontel Grad mit Sicherheit beobachtet werden konnten. Z. B. gab eine Kerze in 10 m Entfernung noch 54 mm Ausschlag im Galvanometer.

Einen ganz eigenartigen Weg zur Umwandlung von Wärme in Elektricität beschreibt Marcel Deprez (Compt. rend. 1897, II, **125**. 511—512). Derselbe beruht auf der von Guillaume entdeckten Eigenschaft der Nickeleisenlegirungen, bei einer gewissen, von ihrem Nickelgehalt abhängigen Temperatur starken Magnetismus zu zeigen, denselben aber beim Erwärmen auf eine um ca. 50° höhere Temperatur vollständig zu verlieren; z. B. ist eine Legirung mit 30 Proz. Nickel bei 50° stark magnetisch, wird dagegen bei Erwärmen bis auf etwa 100° völlig unmagnetisch. Bringt man nun zwischen die Arme eines Hufeisenmagnets senkrecht zu seiner Achse und parallel mit der Pollinie ein Bündel von Stäben aus solchem Nickeleisen, welche mit ihren Enden die inneren Polflächen des Magneten berühren, und legt um das Stabbündel eine auf einer Spule aufgewickelte, isolirte Drahtspirale, so entsteht in dieser ein starker Strom, wenn die Temperatur des Stabbündels gegen 50° beträgt, wenn es also stark magnetisch ist. Wird das Bündel auf 100° erwärmt, so verschwindet sein Magnetismus und damit auch der in der Spirale erzeugte Strom. Kühlt man dann wieder auf 50° ab, so wird in der Spirale wieder ein Strom von gleicher Stärke, aber von entgegengesetzter Richtung erzeugt.

Mittels eines nach dem obigen Prinzip konstruirten Apparates lassen sich also durch abwechselnde Erwärmung und Abkühlung Wechselströme erzeugen.

Ph. A. Emanuel hat einen Apparat konstruirt (Engl. Patent Nr. 12323 von 1897. Amerik. Patent Nr. 615541), dessen Stromlieferung auf der gleichzeitigen Erzeugung von thermoelektrischen und hydroelektrischen (dampfelektrischen) Strömen beruht.

Fig. 89 stellt einen Vertikalschnitt durch die Batterie dar, Fig. 90 einen Schnitt auf der Linie *2—2* von Fig. 89; Fig. 91 eine Elementplatte und Fig. 92 einen Vertikalschnitt durch eine Elementengruppe von modifizirter Form.

Die Batterie ist wie folgt aufgebaut:

Eine Metallscheibe *E* von der Form wie *D*, Fig. 91, central durchbohrt, mit seitlichen Streifen *d* ausgestanzt, wird auf den Boden einer weiten, unglasirten Thonröhre *C* gelegt, die vier Streifen aufwärts gebogen; darauf wird eine ebenfalls central durchbohrte Stein-

gutplatte E_1 gelegt, auf diese eine ausgestanzte durchbohrte Metallscheibe D aus thermoelektrisch entgegengesetztem Material, und schliesslich wieder eine Platte E_1. Diese vier Platten bilden zusammen ein Element, und derartiger Elemente wird eine ganze Anzahl aufeinander geschichtet und in der Weise verbunden, dass die einzelnen Scheiben desselben Elementes äusserlich durch die Streifen d

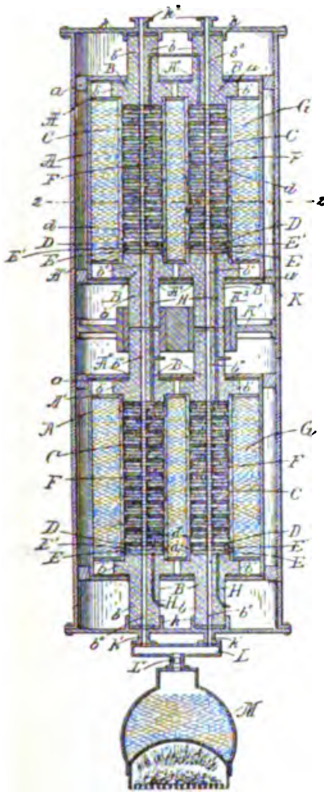


Fig. 89.

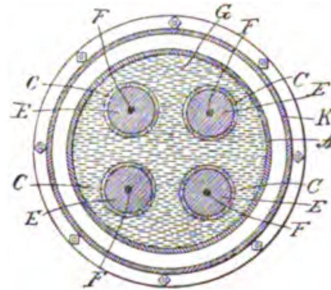


Fig. 90.

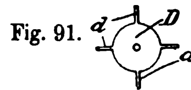


Fig. 91.

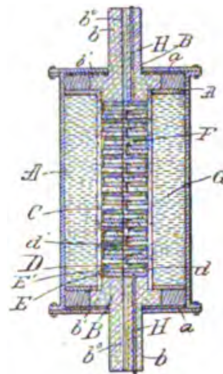


Fig. 92.

sich berühren, die aufeinander folgenden Scheiben zweier benachbarter Elemente aber innen durch Streifen d_1 in der Oeffnung. Zwei solcher Batterien werden durch isolirende durchbohrte Stöpsel Bbb_1 zusammengehalten; durch das ganze System führt der Kanal b^0F. Zur äusseren Kühlung wird die Röhre C in die Wasserkammern AA_1 eingesetzt, und diese wiederum in einem Gehäuse K untergebracht. Die Stöpsel b werden durch die Flanschen k, die Wasserkammern A durch die Ringe a in ihrer Lage festgehalten. Die mittleren Enden

der Stöpsel sind durch Hülsen *K2* in dem Ring *K1* befestigt. Durch Leitungsdrähte *H* sind die Endplatten der einzelnen Batterien miteinander verbunden.

Aus dem Kessel *M* wird ein starker Dampfstrom durch die Kammer *L*, den Hahn L_1 und die Tüllen k_1 in die Kanäle b^0F geleitet und erhitzt dort von innen die Metallplatten. Durch die starke Reibung der Dampftheilchen tritt ein Armstrong'scher hydroelektrischer Strom auf, der in Folge der Temperaturdifferenz zwischen innerem und äusserem Rand der Metallscheiben durch einen Thermostrom bedeutend verstärkt wird.

Eine technische Verwerthung dieser verwickelten Einrichtung dürfte ausgeschlossen sein; die Zeit der Dampfelektrisirmaschine ist vorüber. Der Erfinder hat übrigens seine Idee noch mannigfaltig abgeändert und als Grundlage von Konstruktionen benutzt (Engl. Pat. Nr. 12322 von 1898).

Wie billig sich die elektrische Energie an solchen Orten stellt, wo grosse Wasserkräfte verfügbar sind, ist zu entnehmen aus einem Berichte der Electrical World (1898) **31**. 743 über die Kraftanlage der Lachine Rapids Hydraulic & Land Co. in Canada. Die Anlage umfasst 48 Turbinen, von denen je sechs eine dreiphasige Wechselstrommaschine treiben; im ganzen sind jedoch 72 Turbinen vorgesehen. Die Stromspannung beträgt 4400 Volt, die der Erregermaschinen (von denen je vier eine Wechselstrommaschine speisen) 120 Volt. In den Blockstationen wird die Spannung auf 2300 Volt transformirt. Der Nutzeffekt der Turbinen beträgt 81,32 % und die gesammte verfügbare elektrische Energie 16000 Kilowatt.

Die Anlagekosten belaufen sich für die maximale Leistungsfähigkeit von 20000 PS. auf 1 Mill. Doll. = 4100000 Mk. Für die Preisberechnung der bis jetzt lieferbaren 5000 PS. müssen aber vom kaufmännischen Gesichtspunkt aus die Anlagekosten für die gesammten 20000 PS. als Grundlage dienen.

Bei der folgenden Aufstellung sind die Kosten der Kraftvertheilungsanlage nicht berücksichtigt worden, da diese unabhängig sind von der Art des Antriebs (Wasser- oder Dampfkraft).

I. Kostenanschlag pro Kilowatt jährlich unter Zugrundelegung der bisher ausgeführten Anlage.

Gesammtkosten der Wasserbauten, Turbinen, Kraftstationen, Transformatoren u. s. w.: 3924500 Mk. Kraftleistung der Generatoren 4000 Kilowatt; Verlust durch Stromleitung 10 %, so dass nutzbar sind 3600 Kilowatt. Kapitalanlage pro Kilowatt daher 1081,70 Mk.

	pro Kilowatt
Dies zu 6 % berechnet	65,40 Mk.,
5 % Abschreibung von 1 230 000 Mk. auf 3600 Kilowatt vertheilt, entspricht jährlich	17,10 „
Betriebskosten (Löhne, Versicherung, Reparaturen u. s. w.) 42 127,50 Mk. jährlich	11,69 „
jährliche Kosten eines Kilowatt, der Tag zu 24 Stunden	94,19 Mk.

II. Gesammtanlagekosten beim Betriebe von 72 Turbinen: 4 564 442 Mk., Leistungsfähigkeit (nach Abzug der Verluste) 13 500 Kilowatt.

	pro Kilowatt
Anlagekosten pro PS.: 338,10 Mk.; hiervon 6 % jährlich	20,30 Mk.,
Abschreibung pro Kilowatt	6,89 „
Betriebsausgaben (wie oben) 83 857 Mk. jährlich . .	6,19 „
jährliche Kosten eines Kilowatt, bei 24 Stunden Tagesarbeit	33,38 Mk.

Elektromagnetische Aufbereitung.

Obwohl das Wetherill-Verfahren, über welches wir in Bd. III eingehend berichteten, weitere Erfolge in der Aufbereitung von schwach paramagnetischen Mineralien erwarten lässt, so ist doch die eigentliche Versuchsperiode noch nicht abgeschlossen. Die Metallurgische Gesellschaft, welche die Wetherillpatente seit Anfang 1898 übernommen hat, errichtete in Frankfurt a. M. eine grosse Versuchsanstalt, um sowohl kleine Laboratoriums- als auch grosse Versuche auf Betriebsapparaten vornehmen zu können und dadurch volle Aufklärung über die zweckentsprechende Behandlung der verschiedensten Materialien, über die Möglichkeit und Wahrscheinlichkeit des industriellen Erfolgs bei Errichtung entsprechender Anlagen dieses Systems und ausserdem auch die sichersten Anhaltspunkte zur Anfertigung von Projekten gewinnen zu können.

Die Versuche der „Frankfurter Metallurgischen Gesellschaft“ haben auch zur Konstruktion eines neuen Apparates geführt, auf welchen ein deutsches Patent (Nr. 100 908 vom 27. März 1898 ertheilt wurde.

Während die ursprünglichen Wetherill-Scheider unter grosser Kraftlinienkonzentration an den Magnetschneiden dadurch wirken,

dass die magnetischen Theile nach dem Magneten hingezogen werden, wobei auch die Schwerkraft zu überwinden ist, wird im vorliegenden Falle die auf die Verbindungslinie der Magnetschneide gerichtete Wirkung verwendet und in einer Weise, dass sie besser wie bisher eine horizontale Ablenkung der magnetischen Theile bewirkt und die Einwirkung länger dauert. Dies ist dadurch erreicht, dass das Magnetfeld annähernd senkrecht gestellt wird und die natürliche Falllinie der zugeführten Stoffe ohne Einwirkung des Magneten sich möglichst lang und möglichst parallel neben dem dichtesten Theile des magnetischen Feldes hinzieht. Auf diese Weise erhalten die magnetischen Körper einen starken, nahezu horizontalen Impuls, welcher sie auf der einen Seite des unteren Magneten niederfallen lässt, während die unmagnetischen Körper auf der anderen Seite niederfallen. Hierzu kommt, dass zwischen den beiden Magnetschneiden nur die magnetischen Gemengtheile durchstreichen, nicht aber das ganze Gemenge, und dass dieselben deshalb näher aneinandergesetzt und dadurch das Feld verstärkt werden kann. Während die Maschine nach Patent Nr. 92212 nur auf solche Körper einwirkt, welche genügend Magnetismus besitzen, um an den Magnetschneiden bezw. dem Transportband über den Magnetschneiden kleben zu bleiben, wird bei der neuen Maschine die senkrecht nach der Verbindungsebene der Polschneiden zu wirkende Kraft, welche die magnetischen Körper in diese Verbindungsebene als die Zone stärkster Konzentration bringen will, benutzt.

In den nachstehenden Figuren ist eine Ausführungsform der neuen Maschine ersichtlich. Fig. 93 ist eine Seitenansicht, Fig. 94 ist eine Vorderansicht, Fig. 95 ist eine Seitenansicht der vorderen Kante des Polschuhes in vergrössertem Maassstabe, Fig. 96 ist eine Vorderansicht der Fig. 95.

Von den beiden Magneten A und B, welche eine keilförmig zugespitzte Form haben, ist der untere Magnet B mit seiner Polschuhschneide steil aufwärts gerichtet, während der Polschuh des oberen Magneten A fast wagrecht gestellt ist. Die beiden Polschuhschneiden sind so gegeneinander eingestellt, dass die des Magneten B sich unterhalb und etwas seitlich derjenigen des Magneten A befinden (siehe Fig. 93). Auf die Schneide des Magneten B ist ein verstellbares Scheideblech G aufgesetzt. Das um die Stirnfläche des oberen Magneten A laufende Band D bringt das vorher geeignet zerkleinerte, durch Trichter E und Walze F in gleichmässig dünner Schicht aufgegebene Material bis zur Polschneide dieses Magneten, an welcher angelangt es unter dem kombinirten Einfluss der Schwerkraft und

des durch die Bewegung des Transportbandes verursachten Impulses, eine Parabelbahn beschreibend, abfällt.

Das Scheideblech G wird nun so eingestellt, dass, wenn man die Elektromagnete überhaupt nicht erregt, das durch das Band D herangebrachte Material genau und noch eben über dieses Blech hinüber- und an der rechten Seite (Fig. 93) des unteren Magneten herunterfällt. Bei dieser Bewegung bestreicht das Material den Ort höchster Kraftlinienkonzentration in nächster Nähe und auf dessen ganzer Ausdehnung. Erzeugt man dieses Feld durch Erregung des

Fig. 93.

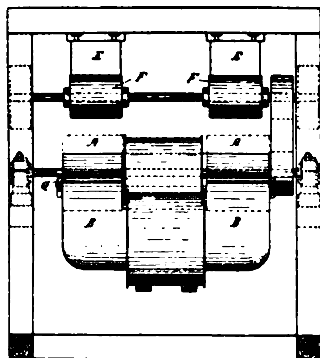
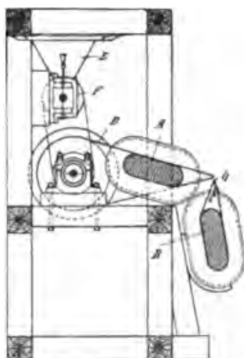


Fig. 94.



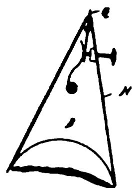


Fig. 95.

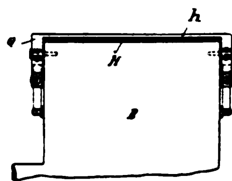


Fig. 96.

Elektromagneten, so begeben sich die im Aufgabegut befindlichen schwach paramagnetischen Bestandtheile aus der Parabelbahn der unmagnetischen Bestandtheile hinaus und in das Feld der höchsten Kraftlinienkonzentration hinein, beschreiben unter diesem Impuls eine steilere Parabelbahn als die unmagnetischen Beimengungen, und können in Folge desen nicht über das Scheideblech G hinwegfallen, sondern müssen vor demselben (Fig. 93 links vom Magnetpolschuh B) und zwischen den beiden Polschuhschneiden hindurch herunterfallen.

Ohne die Anwendung der Maschine auf irgend welche bestimmte, äusserst schwach paramagnetische Körper beschränken zu

wollen, sei erwähnt, dass man mit derselben beispielsweise trennen kann

Monazit von Quarz,
Zinkblende von Bleiglanz,
Kupferkies von Kalkspath,

wobei Monazit, Zinkblende und Kupferkies die äusserst schwach paramagnetischen Stoffe sind, während Quarz, Bleiglanz und Kalkspath unmagnetisch sind.

Befinden sich im Aufgabegemisch ausser sehr paramagnetischen und unmagnetischen Körpern auch stark diamagnetische Körper, so ist die Gegenwart der letzteren der Separation keineswegs hinderlich, sondern vielmehr förderlich. Die diamagnetischen Körper werden beim Hinwegstreichen über die Ebene höchster magnetischer Kraftlinienkonzentration von dieser abgestossen, beschreiben also eine noch etwas flachere Parabelbahn wie die ganz unmagnetischen Beimengungen und gelangen in Folge dessen noch leichter über das Scheideblech hinweg wie die unmagnetischen Körper. Dieser Fall würde z. B. eintreten bei Scheidung eines Gemisches von Zinkblende, Quarz und gediegen Wismuth, oder Zinkblende und gediegen Wismuth allein.

Befinden sich im Aufgabegemisch stärker paramagnetische Stoffe, wie Spatheisenstein, Hämatit, dann kann es leicht vorkommen, dass diese leichter magnetisirbaren Körper an den Polschuhschneiden der neuen Maschine kleben bleiben. Für die Entfernung derselben sorgt beim oberen Magneten *A* ohne Weiteres das Transportband *D*, während der untere Magnet für diesen Fall ebenfalls mit einem besonderen Abstrichband *H* versehen werden muss, welches in ähnlicher Weise wie das Aufgabeband *D* um die obere Polschuhschneide um die untere Polschuhschneide herumläuft, wie dies in Fig. 93 punktirt angegeben ist. Dann wird das Scheideblech *G* mit einer Aussparung *h* versehen, durch welche das Band *H* hindurchläuft.

Das Scheideblech kann eventuell auch wegbleiben, wenn man die Polschneide genügend scharf macht und genau einstellt.

Bei der Verwendung der neuen Maschine zur Scheidung magnetischer Körper, welche auch schon mit den bisher bekannten Apparaten zu scheiden waren, können die Magnete viel kleiner gemacht werden und eine Ersparniss an elektrischer Energie erzielt werden.

Von anderen elektromagnetischen Scheidern steht nach einer der „Wermlandska Amater“ entnommenen Notiz des Engineering and Mining Journal (1898, Bd. 66, S. 244) eine Konstruktion von Dellwik-Grondal zu Pitkaranta in Finnland im Betrieb. Zwei bis auf einen segmentalen Abschnitt cylindrische Trommeln sind an

den Stellen, wo die Segmente fehlen, zusammengefügt. In einer der Trommeln rotirt eine in Abständen von 50 mm mit Gusseisenscheiben besetzte vertikale Welle, welche vermittelst einer Wicklung so magnetisirt werden kann, dass die oberste Platte am stärksten magnetisch wird. In dem zweiten Fasse drehen sich ebenfalls kleine Eisenplatten, 1,5 bis 2 mm von den Scheiben des ersten Cylinders entfernt. Das in Nasskugelmühlen zu einem Schlamm vermahlene Erz rieselt von der obersten der etwas konisch gehaltenen Scheiben nach der Peripherie hin, von wo durch weiteres Rieselwasser das Diamagnetische abgespült wird. Die Platten der Nachbartrommel sind durch Induktion von den Scheiben der ersten Trommel aus entgegengesetzt magnetisch. Die paramagnetischen Erztheile ziehen sich also nach diesen hin, werden aber während der Drehung des Plattensystems bei zunehmender Entfernung von den induzirenden Scheiben nur noch mit so geringer Kraft gehalten, dass sie bald abfallen, um dann aus der zweiten Trommel ausgetragen zu werden.

Zum Pulverisiren von 30 bis 60 Tonnen Erz sind etwa 15 PS. erforderlich. Die Anreicherung wird von 25 auf 66 bis 68 % Fe. gebracht.

Das Konzentrat wird ohne Zusätze briquetiirt, bei 800° C. gebrannt und dann im Hochofen verschmolzen.

Unter den übrigen neuen Erzscheidern, soweit dieselben bereits öffentlich bekannt sind, finden sich keine bemerkenswerthen Konstruktionen. Ueber die Scheider von Crean (U. S. A. P. Nr. 607984) und von Rowand (U. S. A. P. Nr. 596719 und 596720) wurde schon in der Zeitschrift für Elektrochemie kurz berichtet.

Ein Scheider von Monell (U. S. A. P. Nr. 610767) ist als fahrbarer Karren eingerichtet.

Deutsche Patente.

Bromilow, Vorrichtung zur magnetischen Aufbereitung Nr. 98215 von 1897.
Metallurgische Gesellschaft, Magnetische Aufbereitung Nr. 100908 von 1898.

Englische Patente.

Motz & Welch, Verfahren und Apparat zur Scheidung von Metallen aus Erzen und Lösungen Nr. 25400 von 1897.
Edison, Magneteisenerze Nr. 8528 von 1898.
Kremer, Erzscheider Nr. 16941 von 1898.

Amerikanische Patente.

Crean, Erzscheider Nr. 607984.
Rowand, Erzscheider Nr. 596719 und 596720.
Monell, Erzscheider Nr. 610767.

Elektrothermische Verfahren und Apparate.

1. Widerstandserhitzung.

Schon in unseren vorjährigen Berichten konnten wir auf einige Versuche hinweisen, die Widerstandserhitzung besonders bei solchen elektrischen Oefen einzuführen, welche für die Calciumfabrikation bestimmt waren. Vorschläge solcher Art haben sich seither gemehrt.

a) Die zu erhitzende Substanz als Widerstand.

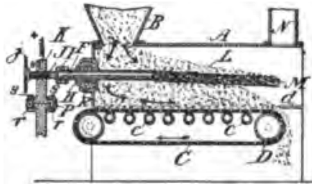
Roberts, welcher nach einem früheren Patente (vergl. dieses Jahrb. **4**. 261) einen Lichtbogenofen mit einem beweglichen, als Transportband ausgeführten Heerde bekannt machte, hat nach neueren Patenten (D. R. P. Nr. 100476; Engl. Pat. Nr. 17609 von 1897) für die gleiche Heerdkonstruktion auch eine Vorrichtung für Widerstandserhitzung angegeben, in welcher ein Theil der Beschickung, zum Theil auch fertige Schmelze, sich als Widerstand zwischen die anfangs einander genäherten, später auseinander zu ziehenden Elektroden einschaltet, und bis zu erfolgter Abkühlung vollständig durch den nicht geschmolzenen Theil der Beschickung bedeckt bleibt.

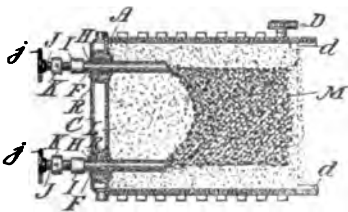
An dem Gefäss *A* aus Eisenblech, welches an einem Ende geschlossen und an dem anderen Ende offen ist, ist ein Fülltrichter *B* (Fig. 97) angebracht. Unter dem Trichter wird vermittelst der Scheibe *D* das durch Rollen *c* gestützte, endlose Transportband *C* in der Richtung der eingezeichneten Pfeile (Fig. 97) vorbeigeführt. Die Ränder des Transportbandes *C* laufen unter den rechtwinklig abgebogenen Flächen *d* der Seitenwände (Fig. 98), um den Verlust von Material zu vermeiden. Das Band wird aus Drahtgewebe hergestellt, bei welchem jeder einzelne Draht vor dem Weben mit Asbestfäden überzogen worden ist. Bei dieser Herstellungsweise bleibt das Band für die pulverisirte Kohle und das Oxyd undurchlässig und ausserdem gegen die beträchtliche Hitze widerstandsfähig. Der Rahmen *E* und die Rollen *c* werden aus Eisen hergestellt.

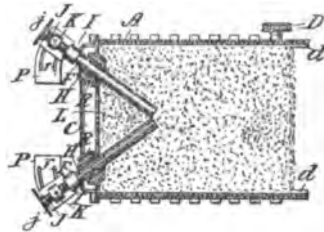
Beim Beginn des Prozesses werden die beiden Kohlenektroden *FF* in die aus Fig. 99 ersichtliche Stellung gebracht. Die Elektroden liegen in einstellbaren Stopfbüchsen *HH* und werden durch Asbestpackung von dem eisernen Behälter *A* isolirt. Die Packung liegt in einem stellbaren Lager, z. B. als Kugel in dem drehbaren Lager *R*, welches die schwingende Bewegung der Elektroden gestattet. Die Elektrodenhalter *II* sind mit Schraubenspindeln *JJ* versehen, welche

die isolirten Handräder *jj* tragen und in den Muttern *K* geführt werden. Die Muttern *K* besitzen Klemmen zur Aufnahme des Leitungsdrahtes. Damit die Elektroden beim Einstellen sich in derselben Horizontalebene bewegen, werden die hinteren Enden auf den festen Platten *P* geführt, deren kreisbogenförmige Schlitze *r* als Bahn für die unteren Enden der Muttern *K* dienen und zu dem Zwecke die Bolzen *S* aufnehmen.

Nachdem die Elektroden zusammengeführt sind, wird der Behälter *A* durch den Trichter *B* mit dem oben erwähnten Gemisch von Kohle und Oxyd gefüllt. Dann wird zuerst ein schwacher Strom durch den Stromkreis, welcher durch die Berührung der beiden Elektroden gebildet wird, geschickt, und die Kohlenspitzen werden ein wenig voneinander entfernt, indem die Handräder *j* und Muttern *K* einander genähert werden. Der bei dieser Bewegung entstehende Lichtbogen erzeugt sofort Carbid. Darauf wird der Strom verstärkt und die Elektroden werden weiter voneinder entfernt, indem man sie an den Stopfbüchsen *HH* handhabt. Der Strom wird dabei immer in solchen Zeiträumen verstärkt, dass sich eine genügend


Fig. 97.


Fig. 98.


Fig. 99.

grosse Menge Carbid bilden kann, um den Stromkreis aufrecht zu erhalten. Sind die Elektroden so weit auseinander bewegt, als die sie umgebende Masse es gestattet, dann wird das Rad *D* angetrieben. Das Transportband *C* bewegt sich alsdann in der Richtung der Pfeile (Fig. 97), zieht die geschmolzene Carbidmasse allmählich von den Elektroden fort, welche in Folge dieser Bewegung sich weiter nach aussen bewegen, bis sie parallel zu einander liegen. Der Strom wird alsdann weiter verstärkt, und zwar so weit, als die Elektroden es zulassen, ohne übermässig erhitzt zu werden, und das Band wird langsam fortbewegt bis zur parallelen Stellung der Elektroden. Ist es erwünscht, so können die Elektroden auch von Anfang an in

paralleler Stellung verbleiben, man muss dann nur deren Enden durch eine Brücke zerbrochener Kohlenstücke verbinden, welche zeitweilig den Leiter bilden, bis eine Brücke von Carbid gebildet ist. Auf diese Weise entsteht eine fortlaufende Platte *M* von Carbid (Fig. 97 und 98), welche an der Ausgangsstelle nach einem Bogen gekrümmt ist, wenn das Band die geeignete Geschwindigkeit besitzt.

Die Geschwindigkeit darf natürlich nur so weit bemessen werden, dass sie den Strom nicht unterbricht. Die Strommenge nimmt in dem Maasse ab, als die Geschwindigkeit des Bandes zunimmt, weil bei dieser nämlich die Platte von leitendem Carbid dünner, der Bogen länger und daher der Widerstand grösser wird. Der Strom wächst umgekehrt in dem Verhältniss, in welchem die Geschwindigkeit des Bandes abnimmt, weil die Carbidplatte dicker und der Bogen kürzer wird.

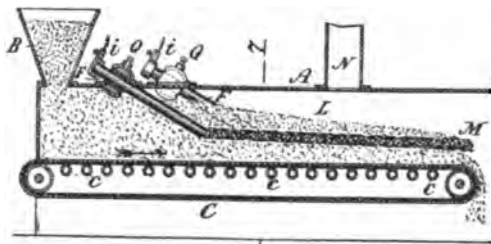


Fig. 100.

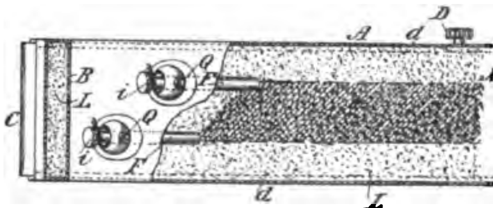


Fig. 101.

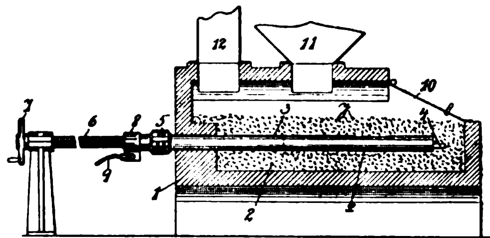
Die Platte *M* von Karbid kann daher in beliebiger Breite und Stärke hergestellt werden. Sobald die Platte *M* an dem Ausgang ankommt (Fig. 97), fällt das unter ihr liegende unzersetzte Gemisch über die Antriebsrolle in irgend einen Behälter und wird durch den Trichter *B* wieder dem Apparate zugeführt. Das fertige Carbid wird in Stücke zerschlagen und durch Zangen u. dergl. fortgeschafft, während etwa anhaftendes unzersetztes Gemenge wieder in den Trichter aufgegeben wird.

Das in den Trichter geschüttete Material nimmt den durch die Pfeile (Fig. 97) bezeichneten Weg, und da es meistens aus einer frischen und kühlen Mischung besteht, so trägt es dazu bei, die erhitzten Elektroden abzukühlen, ferner den Zutritt von Luft zu verhindern, sie also in jeder Hinsicht zu schützen. Die erwähnte Platte von Carbid erstreckt sich in der Breite von einer Elektrode zur anderen und wird in dieser Form durch die Hitze des Stromes erhalten, welcher seinen Weg da sucht, wo er den geringsten Widerstand zwischen den Elektroden findet. Die Wärmemenge, welche

aus dem Widerstande des Stromes in der entstandenen Carbidmasse herrührt, wird dem Umsetzungsprozesse erhalten, da das die Masse umgebende Gemenge ein schlechter Wärmeleiter ist und daher wenig Wärme durch Ausstrahlung verloren geht. Die ganze Stromenergie wird also dem Schmelz- und Umsetzungsprozesse erhalten. Die bei der Zersetzung der Oxyde entstehenden Gase sammeln sich oben in dem Apparat und entweichen durch das Abzugsrohr *N*.

Bei den in Fig. 100 und 101 dargestellten Ausführungsformen sind die Elektroden auf der Deckelwandung des Apparates an der Vorderseite des Fülltrichters angebracht und erstrecken sich schräg nach vorwärts. Sie liegen, in der Bewegungsrichtung des Transportbandes betrachtet (Fig. 101), nicht in einer Höhe, sondern zu einander versetzt, indem die eine Elektrode dem Trichter näher liegt als die andere. Der Strom wird durch den in der Kappe *i* eingeklemmten Draht zugeführt, die jedesmalige Stellung der Elektroden wird durch die Stellschraube *Q* gesichert.

Fig. 102.



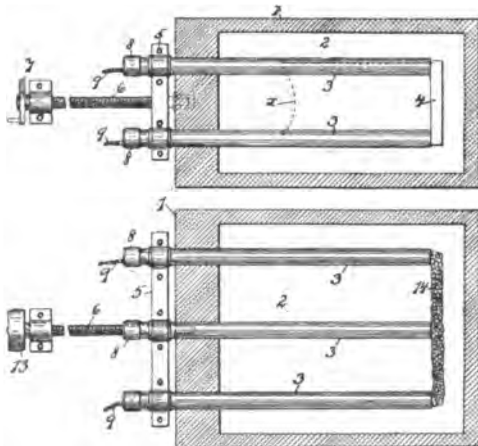


Fig. 103.

Bei den dargestellten Ausführungsformen ist die Länge des Bandes so bemessen, dass das geschmolzene Carbid abkühlt, bevor es entfernt wird. In einzelnen Fällen kann es auch erwünscht sein, dass das Band nur so lang gemacht wird, als es zur Bildung des geschmolzenen Carbids gerade ausreicht, dass also das Carbid in geschmolzenem Zustande das Band verlässt.

Während in dem eben beschriebenen Ofen von Roberts das erschmolzene Carbid durch die Bewegung des Heerdes zu einer langgestreckten Platte zuwächst, so erreicht Maxim in seiner Konstruktion (Engl. P. Nr. 4075 von 1898) dasselbe bei einem feststehenden Heerde,

indem er die Elektroden innerhalb des Heerdes allmählich zurückzieht. In den Schmelzheerd 2 des Ofens 1 sind entsprechend der Anzahl Phasen, welche der verfügbare elektrische Strom besitzt, zwei oder mehrere Kohlestäbe 3 so eingeführt, dass sie bis fast an die ihren Einführungsöffnungen gegenüber liegende Wand reichen. Der mit Arbeitsöffnungen 10, Beschickungstrichter 11 und Gasabzugsrohr 12 versehene Ofen wird, nachdem die Kohlenstäbe 3 voll eingeführt und an ihren freiliegenden Enden durch einen aus Kohle bestehenden Widerstand 4 bezw. 14 verbunden sind, mit der zu erhitzenden Beschickung gefüllt. In dem Maasse nun, wie die in der Nähe des Widerstands liegende Beschickung umgesetzt und in ihrer Nachbarschaft ebenfalls leitend wird, zieht man das ganze Elektroden- bezw. Kontaktsystem zurück. Es wird demgemäss in einen sich stetig verlängernden Kuchen von geschmolzenem und, da es sich um die Herstellung von Carbid handelt, leicht erstarrendem Carbide innerhalb noch unzersetzter Beschickung anwachsen. Wenn derselbe etwa die durch punktirte Linie *X* bezeichnete Grenze erreicht hat, unterbricht man den Betrieb, nimmt den Carbidkuchen heraus und füllt den Ofen von Neuem. (Fig. 102 u. 103.)

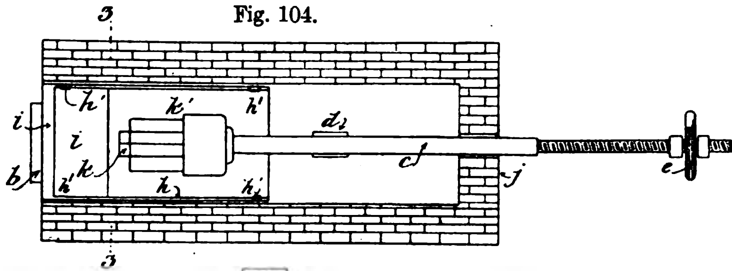
Zur Bewegung der Elektroden sind dieselben isolirt von einander in einer gemeinschaftlichen Klemme 5 und durch diese mit einer Schraubenspindel 6 verbunden, welch letztere durch ein Handrad 7 oder durch eine Riemenscheibe 13 ihren Antrieb erhält. Jeder Kohlenstab ist durch Klemmen 8 mit den Kabeln 9 verbunden.

In einem Ofen von Hewes (Engl. P. Nr. 1985 von 1898) wird zu Beginn des Betriebes innerhalb der Beschickung ein Widerstand aus Calciumcarbid erzeugt, von dem aus die weitere Erhitzung der übrigen Beschickung dann vor sich gehen soll. Hewes will dies durch folgenden Apparat erreichen:

In den Figuren 104—106 ist auf dem Fundamente *a* eine Gusseisenplatte *b* befestigt, welche in Verbindung mit einer ebenfalls aus Eisen hergestellten und den Ofen an einer Seite schliessenden Platte *i* einen der Kontakte für die Ofenbeschickung bildet. Als zweiter Kontakt dient eine Metallstange *c*, an deren, in den Ofen ragendem Ende ein Bündel von Kohlenstäben *k*, k^1 getragen wird, während das andere Ende mit einer durch das Handrad *e* zu bewegenden Schraubenspindel versehen ist. Der ganze Ofeninhalt befindet sich in einem Blechkasten *h*, welcher an einem Ende durch die als Kontakt dienende Platte *i* geschlossen wird. An diesem Kasten sind Oesen h^1 vorgesehen, unter deren Vermittelung sich derselbe heben lässt.

Zu Beginn des Betriebes schiebt man das Kohlenbündel *k*, *k*[1] bis in die Mitte der Wand *i*. Hier ist vorher etwas Koks oder alter Carbidabfall, wie dies bei *A* durch die gröberen Körnungen angedeutet ist, aufgeschichtet, damit die Platte *i* nicht von der entstehenden Hitze leidet. Sobald nun die aus dem Gesammtbündel etwas hervorragenden Stäbe *k* den bei *i* aufgeschichteten Koks berühren, füllt man in den Ofenraum die Beschickung und zwar, da es sich um die Herstellung von Calciumcarbid handelt, Kalk und Kohle ein, und bedeckt dieselbe wieder mit gröberer Kohle. Lässt

Fig. 104.



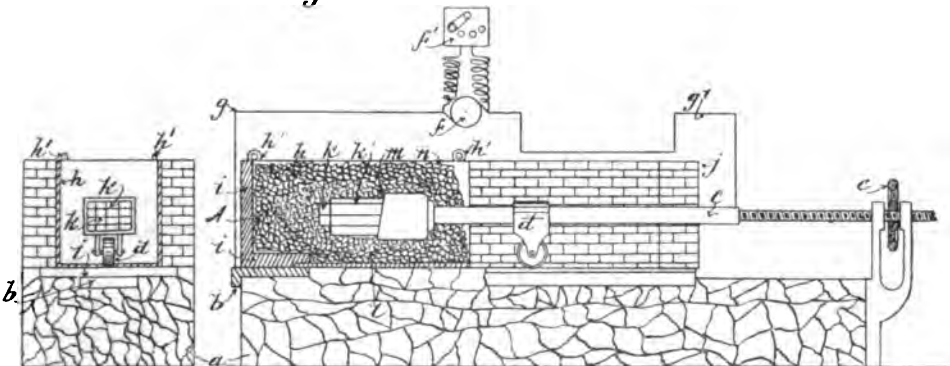


Fig. 105. Fig. 106.

man nun den Strom durch den Ofen gehen, so erhitzen sich begreiflicherweise die Kohlenstäbe *k* bei richtig bemessenen Dimensionen schnell bis zur Carbidbildungstemperatur. Nun zieht man das Kohlenbündel möglichst schnell, aber so innerhalb der Beschickung zurück, dass eine Stromunterbrechung nicht stattfindet. Dabei bildet sich in der Mitte der Beschickung, besonders der Spur des Kohlenbündels *k* nachgehend, ein Kern aus Calciumcarbid bezw. leitfähig gewordenen Bestandtheilen der Beschickung. Dieser Kern nun bildet den eigentlichen Erhitzungswiderstand; man erhöht jetzt die Stromstärke und setzt die Erhitzung so lange fort, bis die Umsetzung der Beschickung beendet ist. Nach Beendigung des Betriebes wird der

ganze Kasten mit Inhalt aus den Umfassungsmauern gehoben, und *d* durch einen neuen ersetzt.

Ein andrer ebenfalls zur Herstellung von Calciumcarbid bestimmter Ofen von Hewes (U. S. A. P. Nr. 598318 vom 1. Februar 1898) wird in folgender Weise gehandhabt (vergl. Fig. 107 u. 108): Die isolirten Handgriffe h^3 werden so gedreht, dass die Elektroden bezw. Kontaktplatten h, h^1, h^2 einander fast berühren. Geschlossen wird der Stromkreis erst durch die Beschickung, welche mit Hülfe des von dem Getriebe g, g^1, g^2 bewegten Kolbens durch den mit einem

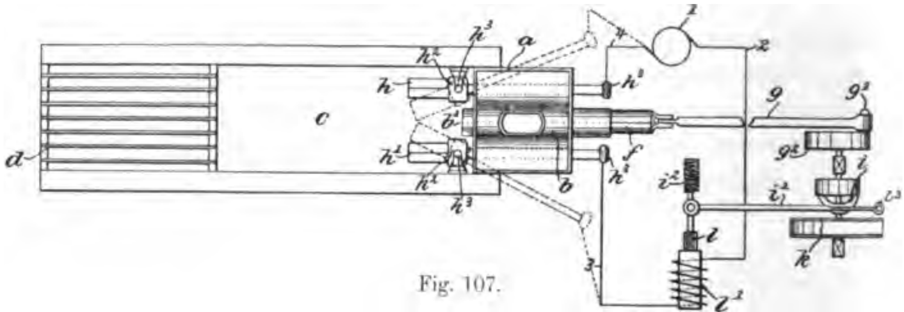


Fig. 107.

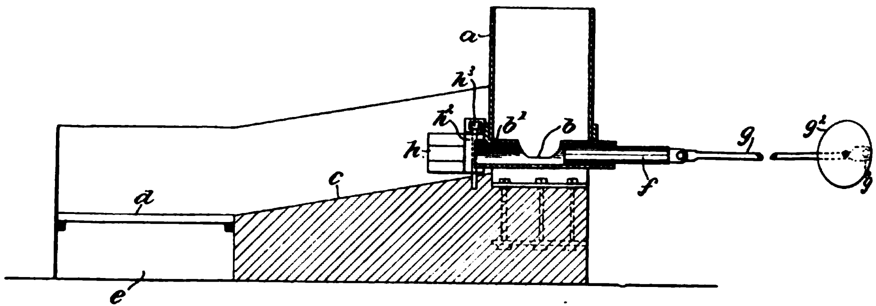


Fig. 108.

Ausschnitte versehenen Cylinder b vorgeschoben und bei b^1 zwischen die Elektroden h und h^1 gedrückt wird. Beim Schliessen des Stromkreises erfolgt eine schnelle Erhitzung und ein Schmelzen der nun in Carbid sich umsetzenden Beschickung. Die Schmelze fliesst über den schrägen Heerd c ab. An diesen schliesst sich ein Rost d an, durch welchen unzersetzte und ungeschmolzene Beschickung in den Raum e hindurchfällt.

In den von der Dynamomaschine 1 ausgehenden Stromkreis 2, 3, 4 ist eine elektromagnetische Vorrichtung l, l^1 eingeschaltet, welche unter Mitwirkung einer Feder i^2 durch den Hebel i^1 und i^3 eine Kuppelung i auslösen bezw. schliessen kann. Erfolgt dann die

Beschickung zu schnell, womit der Widerstand zwischen *h* und h^1 wächst, so wird durch *l*, l^1 die Kuppelung *i* ausgelöst, der Kolben *f* also damit zum Stillstand gebracht. Verringert sich nun der Widerstand zwischen *h* und h^1 wieder, so wird durch *l*, l^1 die Kuppelung *i* wieder geschlossen, das Getriebe und der Kolben also wieder von der Riemenscheibe *k* aus in Bewegung gesetzt.

Einen Ofen eigenartiger Konstruktion haben Bovy (U. S. A. P. Nr. 618391) und die Société Anonyme de l'Industrie Electro-Chimique (D. R. P. Nr. 101757) patentirt erhalten. Ausser den Schmelzprodukten bildet in erster Linie die obere Schicht der Heerdsohle den Erhitzungswiderstand. In Fig. 109 bezeichnet *X* einen Eisenkasten, der mit einer Füllung *A*, bestehend aus Retortenkohle, versehen ist und die Sohle des Ofens bildet. Diese Sohle ist mit dem einen Pole eines entsprechenden elektrischen Stromkreises verbunden.

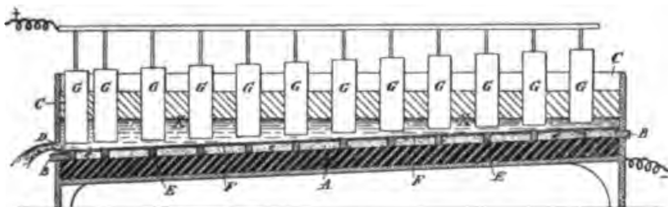


Fig. 109.

Um die Sohle *A* herum ist ein Rand *B* aus Backsteinen angebracht, der die Sohle von einem metallischen Rahmen *C* isolirt, der ein Schmelzloch *D* besitzt.

Die Sohle *A* trägt eine geeignete Anzahl Kohleblöcke *E*, zwischen welche auf der ganzen übrigen Fläche der Sohle Kohlepulver *e* gestreut ist, welches von entsprechendem Korne sein soll, um einen schlechten Elektricitätsleiter zu bilden. Es kann dieses Pulver aus irgend welcher Kohle hergestellt werden, vorzüglich wird aber Koks oder Graphit verwendet.

Durch diese Anordnung wird erreicht, dass die Erhitzung der behandelten Masse nicht mittels eines Volta'schen Lichtbogens, sondern durch die in der Sohle selbst durch Erglühen eines Theiles derselben erzeugte Wärme bewirkt wird.

Die Kohlepulverlage *e* ist mit Kohleplatten *F* verdeckt, welche nur die Blöcke *E* frei lassen und dazu bestimmt sind, das Kohlepulver *e* an Ort und Stelle zusammenzuhalten; über der Sohle *A* sind bewegliche Elektroden *G* aufgehängt, die mit dem anderen Pole des Stromkreises verbunden sind. Jede derselben ist über einem der Blöcke *E* angeordnet. Werden bei eingeschaltetem Strome

die Elektroden *G* bis zur Berührung der Blöcke *E* heruntergelassen, so werden die letzteren erglühen. Die Höhe der Elektroden *G* wird dann entsprechend geregelt und die zu behandelnde Masse *X*, welche den Rahmen *C* ausfüllt, wie dies aus der Zeichnung ersichtlich ist, wird durch das Erglühen der Elektroden *E* geschmolzen. Die Endeu der Elektroden baden sodann in der gescmolzenen Masse und die Schmelzung erfolgt in kontinuirlicher Weise.

Das geschmolzene Material fliesst bei *D* aus. Um zu verhindern, dass das Loch *D* durch Schlacken verstopft werde, ist einer der Blöcke *E* sowie die entsprechende Elektrode *G* in der Nähe desselben angeordnet, so dass das Material dort stets flüssig bleibt.

Es ist hervorzuheben, dass die Elektroden *E* nur mit ihrem einen Ende mit dem flüssigen Material in Verbindung stehen, so dass der Widerstand jener Elektroden somit während des Schmelzprozesses nicht geändert wird, indem das Kohlepulver, welches die Elektroden umgiebt, es verhindert, dass zwischen der Sohle und den Elektroden Nebenströme entstehen. Der arbeitende Strom bleibt somit gleichförmig und kann durch Einstellung der Elektroden *G* regulirt werden.

Dieser Ofen arbeitet kontinuirlich und kann ohne Schwierigkeit für Ströme von 150000 Amperes und 60 Volts, d. h. für 9000 Kilowatts ausgeführt werden, wohingegen wegen der obenerwähnten Verflüchtigung die bekannten Ofenkonstruktionen nicht in so grossen Dimensionen ausgeführt werden können und nicht kontinuirlich arbeiten.

In einem für die Carbidgewinnung bestimmten Ofen von Wood (U. S. A. Pat. Nr. 609864) ist ein Siemens'scher Regenerativofen mit einem elektrischen Ofen kombinirt. Die ganze Beschreibung des Ofens und der Arbeitsweise lässt erkennen, dass der Erfinder in der Praxis der Carbidfabrikation noch wenig Erfahrung gesammelt hat. Als Brennstoffe sollen nämlich die üblichen Generatorgase oder auch Kohlenwasserstoffe dienen, welche im Schmelzheerde selbst in unmittelbarer Umgebung der in Patronenform gebrachten Carbidmischung, diese vorwärmend, verbrannt werden. Die letzte Wärme soll dann der Carbidmischung durch den elektrischen Strom gegeben werden, und zwar so, dass die Beschickungspatronen als Widerstand in den Stromkreis sich einschalten. Sollte diese Ofenkonstruktion wirklich zur Ausführung gekommen sein, so wird der Herr Erfinder auch inzwischen die Erfahrung gemacht haben, dass durch die Verbrennungsprodukte der Generatorgase, also durch Kohlensäure und Wasserdampf, die Kohle aus seinen Beschickungspatronen heraus-

gebrannt sein wird, bevor er den elektrischen Strom für die Schlussarbeit in Anwendung bringen kann.

Auf Einzelheiten der Beschreibung und auf die der Patentschrift beigegebenen Skizzen brauchen wir daher hier nicht näher einzugehen. Ein ausführliches Referat mit Abbildungen findet sich in der Zeitschr. f. Elektroch. Bd. 5. S. 325.

b) Die zu erhitzende Substanz in Berührung mit einem elektrisch erhitzten Widerstande.

Maxim fährt fort, das Widerstandserhitzungsprinzip, nach welchem er schon den im Engl. Pat. Nr. 25611 von 1896 beschriebenen Ofen (vergl. dieses Jahrb. 4. 246) einrichtete, für weitere Konstruktionen zu verwenden. Neueren Patenten nach (D. R. P. Nr. 100477 und Engl. Pat. Nr. 18989 von 1897) ist der Ofen 1 (vergl. Figuren

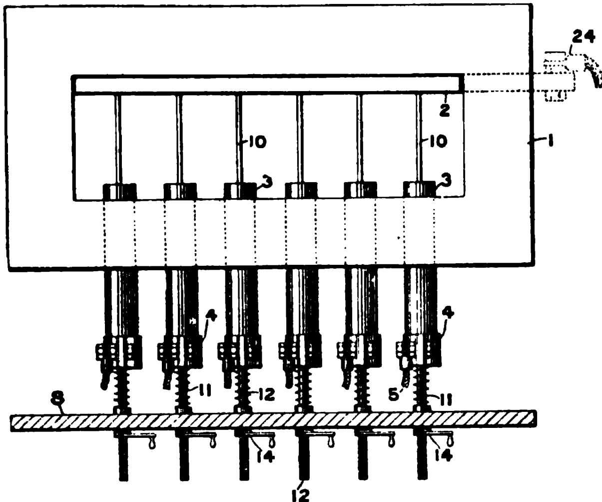


Fig. 110.

110 und 111) als langer rechteckiger Heerd ausgeführt, in welchem ein gemeinsamer Kontakt in Form einer vertikal gestellten Strahlenplatte 2 an einer Ofenseitenwand angeordnet ist. Die getrennten Elektroden bestehen aus sechs in gleichen Abständen voneinander befindlichen cylindrischen Kohlenstäben 3, die durch die gegenüberliegende Seitenwand des Ofens und in derselben Ebene wie die Elektrode 2 in den Ofen wagerecht eintreten. Das äussere Ende einer jeden Elektrode ist mit einer Klemme 4, einem Kabel 5, einem Umschalter 6 und einem Amperemeter 7 auf dem Schaltbrett 8 mit einer Leitung 9 eines Mehrphasenstromerzeugers 19 (Fig. 113) leitend verbunden.

Zwischen jeder Elektrode 3 und der gemeinsamen Elektrode 2 wird ein Glühkörper in Form eines dünnen Kohlenstabes 10 mittels einer Feder 11 unter Druck gehalten. Die Feder stützt sich gegen das Schaltbrett 8 und wird von einem Eisenstab 12 gehalten, der mit dem äusseren Ende der Elektrode fest verbunden ist. Die Elektrode wird ferner mittels des Eisenstabes gehalten, der durch das Schaltbrett führt und durch eine Nase 13 (Fig. 112a), die in eine Längsnuth des Stabes eingreift, an einer Drehung verhindert wird. Der Stab ist auf einem Theil seiner Länge mit Gewinde und einer Kurbel 14 versehen, durch deren Drehung die Elektrode aus dem Ofen herausgezogen werden kann.

Eine Haube 15 mit Schornstein 16 dienen zur Ableitung der Gase, ein Fülltrichter 17 zur Aufnahme des zu behandelnden Materials.

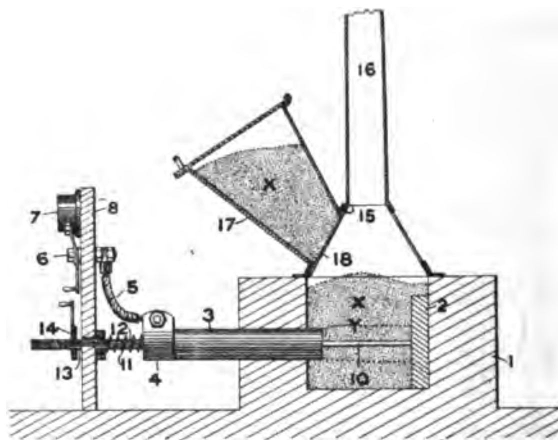


Fig. 111.

Letzterer wird für gewöhnlich durch eine Klappe 18 geschlossen, die am besten an einer Seite der Haube über jeder Elektrode 3 liegt, so dass der Ofen mit frischem Material leicht beschickt werden kann.

Erweist sich eine direkte Leitung nach der gemeinsamen Elektrode 2 als wünschenswerth, so kann letztere aussen aus dem Ofen vortreten und ein passendes Anschlussmittel 24 kann für die Verbindung mit der Leitung dienen.

Die Bedienung des Ofens ist folgende: Der kleine Kohlenstab 10 wird zunächst eingebracht, und dann wird das Material x, das vorzugsweise aus einem pulverförmigen Gemisch von 65 Theilen Koks und 100 Theilen Kalk besteht, in den Ofen eingebracht, am besten so, dass es den Stab 10 und die Elektroden (Fig. 111) vollständig bedeckt. Dann wird der Stromkreis mittels des Schalthebels 6

geschlossen, wodurch jeder Stab 10 in starkes Glühen gebracht wird, so dass das Material zwischen den Elektroden geschmolzen und in Calciumcarbid übergeführt wird. Das so gebildete Carbid leitet den elektrischen Strom weiter und nimmt mehr und mehr an Menge zu, bis eine Maximalmenge Carbid sich gebildet hat, was dadurch sich bemerkbar macht, dass die Stromstärke nicht mehr steigt.

Durch Drehen des Schaltarmes 6 wird dann der Stromkreis unterbrochen, die Elektroden 3 werden durch Drehen der Handkurbel 14 etwas zurückgezogen, das erzeugte Calciumcarbid *y* wird dadurch frei und kann mittels Zangen, von dem umgebenden Material frei, aus dem Ofen in der Form eines Barrens herausgebracht werden. Der kleine Kohlenstab hat sich in der Masse in Carbid umgesetzt.

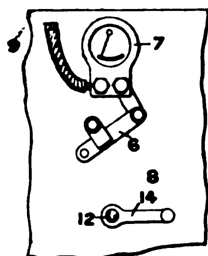


Fig. 112.

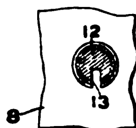


Fig. 112 a.

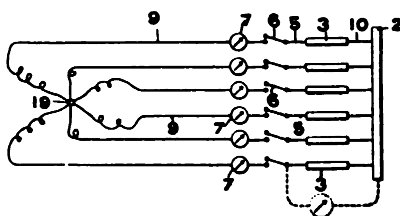


Fig. 113.

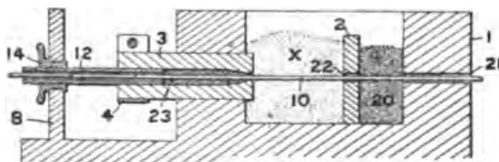


Fig. 114.

Die Operation wird sodann wiederholt, indem man wiederum einen kleinen Stab zwischen die Elektroden 2 und 3 bringt, weiteres Material zuführt und wie vorbeschrieben verfährt.

Die Gase, die während des Prozesses austreten, brennen gewöhnlich gleich nach dem Austritt aus dem Material, und die Verbrennungsprodukte ziehen durch den Schornstein 16 ab.

Der Strom wird nacheinander durch die einzelnen Elektroden 3 geschickt, und so wird eine Reihe von Einzeloperationen vorgenommen und zwischen ihren Anfängen ein gewisser Zeitraum belassen, so dass, wenn die letzte Operation einer Reihe beendigt ist, die erste Operation der nächsten Reihe stattfinden kann u. s. w.

In dem Ausführungsbeispiel Fig. 114 sind die Federn 11 fortgelassen. Die Stellung der Elektroden 3 wird mittels einer Handmutter 14 geregelt und der Kontakt zwischen den Elektroden 2

und 3 und dem Stab 10 mittels Kohlenpulver oder Kohlenstaub gesichert, der in einer hinter der gemeinsamen Elektrode 2 liegenden Kammer sich befindet, bezw. in der Elektrode 3 eingeschlossen ist. Der Stab 10 wird durch eine Oeffnung 21 in der Seitenwand des Ofens durch den Kohlenstaub in der Kammer 20 und eine Oeffnung 22 in der Elektrode 2 in den Innenraum der getrennten Elektrode 3, der ebenfalls Kohlenstaub enthält, eingebracht. Wenn ein Barren Carbid sich gebildet hat und herausgeschafft worden ist, so wird ein neuer Stab eingebracht und der verbliebene Theil des vorigen Stabes durch das eiserne Rohr 12 in der Elektrode 3 weiter vorgeschoben. Der in der Kammer 20 verbliebene Theil des vorigen Stabes kann mit dem neu eingeführten Stabe in Kontakt bleiben und durch das Material im Ofen nach der gegenüberliegenden Elektrode weitergeschoben werden.

Oefen sehr einfacher Konstruktion mit mitten in der Beschickung liegendem Erhitzungswiderstande sind diejenigen von Crees und Durban (Engl. Pat. Nr. 26880 von 1897) und von Palmer und Williams (Engl. Pat. Nr. 16029 von 1898).

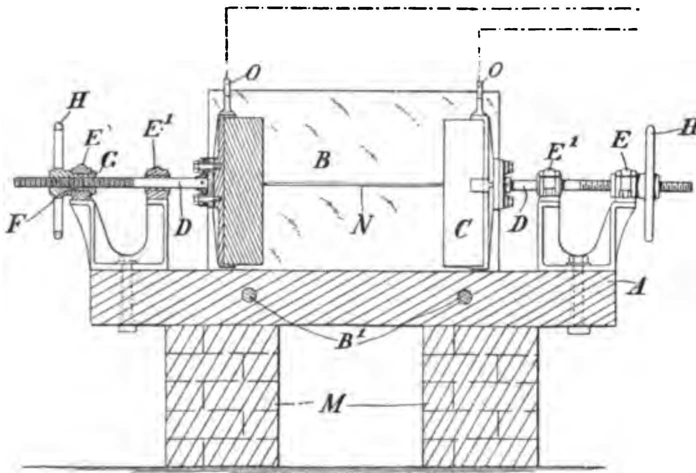
In Crees und Durban's Ofen befindet sich der Widerstand *N* zwischen zwei dicken Kohlenplatten *C*, welche auf einer Platte *A* und zwischen zwei Platten *B* aus feuerfestem nichtleitendem Material angeordnet sind, innerhalb der Beschickung. Die Arbeitsweise mit diesem Ofen bedarf keiner besonderen Erklärung. Auch die übrigen Ofentheile sind nach den Figuren 115 und 116 ohne Weiteres verständlich.

Die in der Patentschrift von Palmer und Williams besonders hervorgehobene Neuerung besteht in der Art der Vorwärmung der Beschickung.

Der Ofen selbst besteht aus einem mit feuerfestem Material ausgelegten, an zwei gegenüberliegenden Seiten offenen Kasten *A*, welcher auf Rädern *C* montirt und auf dem Schienenstrange *B* fahrbar ist. Die offenen Seiten des Kastens werden während des Betriebes durch Blöcke D, D^1 aus nichtleitendem Material geschlossen. Diese Blöcke hängen an Stangen E, E^1, welche unter Vermittelung der Querstäbe F, F^1 in den auf den Trägern *H* angebrachten Lagern G, G^1 frei schwingen. In die Blöcke sind nach der Innenseite des Ofens hinzu Kohlenplatten *M* eingelassen, zwischen welche der Erhitzungswiderstand *T* eingeklemmt wird. Die Platten *M* stehen durch kräftige Metallstäbe *N* mit den Kabeln *R* der Stromleitung, welche bei *Q* mit der Stromquelle und einem Regulirwiderstande verbunden werden kann, in Kontakt. Um den Erhitzungswiderstand

fest zwischen die Platten M einspannen zu können, ist in die Stangenpaare E und E^1 durch Porzellanhülsen U isolirt die mit den Kurbeln L zu treibende Schraubenspindel J, welche in den Muttern K und K^1 läuft, vorgesehen.

Fig. 115.



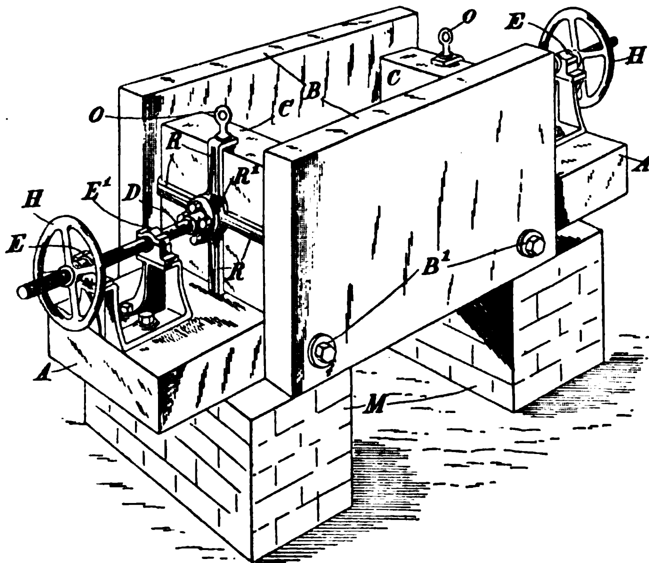


Fig. 116.

Die Beschickung wird nun zunächst in den ebenfalls an den Trägern H durch eiserne Bänder P aufgehängten Kasten O gebracht. Der Boden dieses Kastens besteht aus einem Schieber P^1, der Wagen und Beschickungskasten sind so übereinander angeordnet, dass beim

Herausziehen des Schiebers P^1 die Beschickung in den Wagen *A* fällt; nach Entleerung des Kastens *O* wird dieser sofort wieder gefüllt. Setzt man nun den Ofen in Betrieb und entzündet die Reaktionsgase bei ihrem Austritt aus der Beschickung, so umspült die Flamme den Beschickungskasten *O* und soll auf diese Weise die darin befindliche Beschickung vorwärmen. (Fig. 117.)

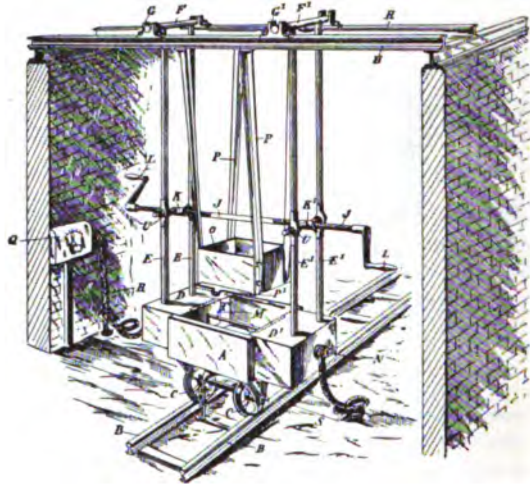


Fig. 117.

Nach beendigtem Betriebe werden die Blöcke *D* auseinander gezogen, der Wagen *A* wird fortgezogen und durch einen andern ersetzt.

2. Lichtbogenerhitzung.

a) Die zu erhitzende Substanz als Lichtbogenpol.

Rathenaus Ofen, D. R. P. Nr. 86226 (vergl. dieses Jahrb. **3**. 193), hat sich nach D. R. P. Nr. 99232 in folgender Weise weiter entwickelt: Die Vorwärmung des Rohmaterials ist bei dem ursprünglichen Ofen (Figuren 453/54, S. 620, Bd. **3** d. Ztschr. f. Elektroch.) insofern unvollkommen, als die Stichflamme gegen dasselbe durch eine (Kohlen-) Platte isolirt ist und die strahlende Wärme des Lichtbogens nur einen kleinen Theil des Materials trifft, wogegen sie theilweise durch die Abzugskanäle *SS* entweicht. Diesem Uebelstand wird abgeholfen, indem man den Ofen an der Grundfläche erweitert und ihn gleichzeitig in der Weise erhöht, dass die Abzugsöffnung nicht mehr in unmittelbarer Nähe des Lichtbogens liegt. Die hierdurch geschaffene Anordnung ist durch die Fig. 118 schematisch dargestellt. Hier entsteht aber die neue Schwierigkeit, dass der entstehende

Hohlraum $ABCDEE^1$ sich nahezu vollständig mit Rohmaterial anfüllt und dass in Folge dessen die Wirkung des Abzugskanals *S* aufgehoben wird, die in der Abführung der Stichflamme ohne Aufwirbeln des Materials besteht. Diese Schwierigkeit wird in folgender Weise beseitigt. Die Entfernung der Kohlenelektrode *K* von den Endpunkten der (Kohlen-) Balken *E* und E^1 wird so weit verringert und eventuell die freibleibende Spalte durch schlecht leitendes Material (Holzkohle) verschlossen, dass an dieser Stelle kein Rohmaterial mehr durchfallen kann. Ferner wird das Material in der Weise zwischen *E* und *D* der Elektrode zugeführt, dass eine einseitige Schüttung entsteht, die an der Basis nur wenig über die Kohlenelektrode hinausreicht. Fig. 119 veranschaulicht die veränderte Einrichtung. Die Schüttung *T* hat nunmehr die Form *CDEH*; sie wird an ihrer Grundfläche zwischen *H* und der Elektrode von der Stichflamme

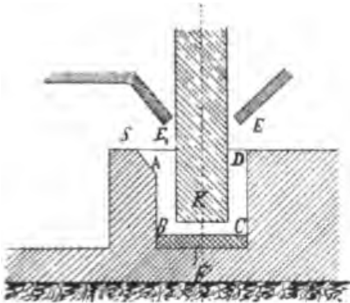


Fig. 118.

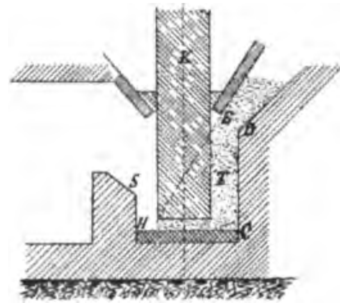


Fig. 119.

leicht durchbrochen, ohne dass von dem Material, das an dieser Stelle schon im Zustand der Sinterung ist, allzuviel nachstürzt. Wenn auch die Schüttung die Form einer Kegelfläche nicht in jedem Zeitpunkt bewahrt, so hat doch die Erfahrung gezeigt, dass die einseitige Vertheilung der Masse bei vieltägigem Betrieb des Ofens erhalten bleibt.

Verwendet man einen Ofen, bei dem das fertige geschmolzene Produkt durch Abstechen entfernt wird, so empfiehlt es sich, eine Vorkehrung zu treffen, die es verhindert, dass einerseits beim Abstechen zu viel Rohmaterial vom Fluss mitgenommen wird, und andererseits nach dem Abstich zu grosse Quantitäten frischen Materials in den Lichtbogen gelangen. Dies wird verhindert, indem man in der Höhe von *D* einen Schieber, bestehend aus einem Kohlenblock oder dergl., anbringt, mittels dessen man die Zufuhr des Materials unterbrechen kann. Genügende Zeit vor dem Abstich wird der Schieber geschlossen. Das im Ofen befindliche Rohmaterial ist als-

dann bis zum Zeitpunkt des Abstichs verbraucht; ist dieser beendet, so wird der Schieber allmählich geöffnet, so dass das kühlere Material nicht allzu plötzlich in den Lichtbogen gelangen und die umgebende Temperatur erniedrigen kann, dass ein theilweises Erstarren des neu entstandenen Produktes eintritt.

Bei der hier beschriebenen Ofenkonstruktion empfiehlt es sich, die im D. R. P. Nr. 86226 beschriebene Einrichtung zu verwenden; indessen ist die Konstruktion nicht an diese Verwendung gebunden. Fig. 120 bezw. 121 stellen eine neue Konstruktion unter Vermeidung der erwähnten Einrichtung dar. Der gemauerte Heerd H ist mit einer starken Kohlenschicht K^1 ausgekleidet. Unter derselben liegt auf der Sohle des Ofens die (eiserne) Stromzuführungsplatte P. Nach oben ist der Ofen abgeschlossen durch (Kohlen-) Platten V und auf der Seite der Schüttung durch den beschriebenen Schieber S. Dieser

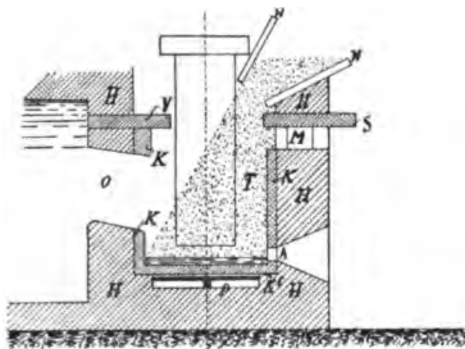


Fig. 120.

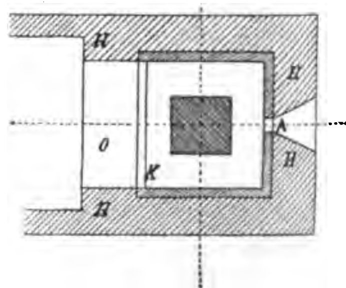


Fig. 121.

ruht auf einer Lage von (Magnesit-) Steinen M, welche ihn gegen das Kohlenfutter isoliren und ihrerseits so gelegt sind, dass sie auf der einen Seite der strahlenden Wärme möglichst entzogen, auf der andren Seite von der Aussenluft gekühlt sind. In die Ofenwandung ist die Abstichöffnung A eingelassen. Durch die Trichterwände W gelangt das Rohmaterial in den Ofen; dort bildet es die einseitige Schüttung T, während die Stichflamme auf der der Schüttung gegenüberliegenden Seite des Ofens durch die Abzugsöffnung O in die nebenan befindliche Staubkammer gelangt, wo das mitgerissene Rohmaterial sich sammelt.

Der elektrische Ofen von Bresson und Pacotte (Engl. Pat. Nr. 2790 von 1897) ist ein Lichtbogenofen Siemens'schen Prinzips, welcher zum Kippen eingerichtet ist. Ein Graphittiegel C, eingesetzt in Magnesia, und ein eisernes Gefäss B, von unten durch den Kon-

takt D in den Stromkreis eingeschaltet, bildet den einen Pol, Kohlenstäbe N bilden den andern Pol, durch die Zapfen H ist der Tiegel bei J gelagert und kann durch das Handrad O gedreht werden. Die Elektroden N, welche in dem Arme M hängen, können durch das Zahnradgetriebe GL schnell gehoben werden (Fig. 122).

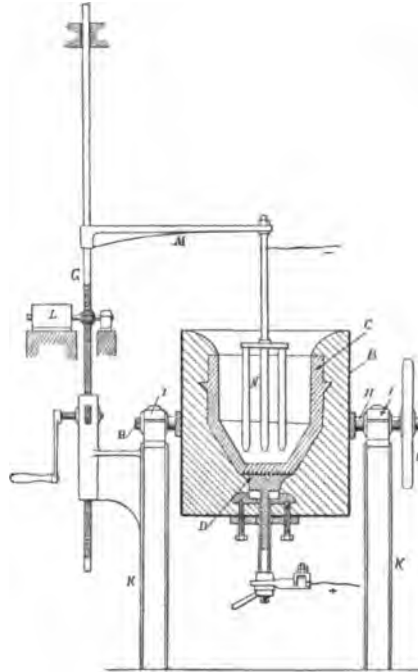


Fig. 122.

Dadurch, dass der für Calciumcarbid bestimmte Tiegel nach beendigter Schmelze durch Umkippen schnell entleert und mit der vollen in den Wänden aufgespeicherten Wärme wieder in Betrieb genommen werden kann, soll die Kraftersparniss eine bedeutende sein. In der provisorischen Anmeldung behauptete man sogar 8,5 bis 9 kg Carbid pro elektrische PS. erhalten zu haben. Wie oft die Auskleidung erneuert werden muss, verschweigt die Patentschrift.

Die elektrischen Oefen zur Herstellung von Calciumcarbid, welche in dem amerikanischen Patente Nr. 601366 vom 29. März 1898 beschrieben werden und die Herren Wilson, Muma, Unger, Schneckloth, Brosius und Kuchel als Erfinder haben, enthalten kaum einen neuen Gedanken. Das Wesentliche dieser Hauptkonstruktion besteht darin, dass das Kalkkohlegemisch in Form von Stäben in die Lichtbogenzone eingeführt wird. Die Patentschrift bringt in Abbildungen und Beschreibungen verschiedene Ausführungsarten, welche darin bestehen, einmal die Kalkkohlestäbe von oben in vertikaler Richtung, ein anderes Mal von zwei Seiten aus in schräger Richtung, ein drittes Mal in horizontaler Richtung, und endlich auch durch eine hohle Elektrode in die Lichtbogen einzuführen. Alles Methoden und Vorrichtungen, welche schon unzählige Male für andere Zwecke in Vorschlag gebracht worden sind.

Der in der amerikanischen Patentschrift unter Nr. 601367 vom 29. März 1898 beschriebene Ofen zur Herstellung von Calciumcarbid von Wilson, Muma, Unger, Schneckloth, Brosius und Kuchel

besitzt eine Elektrode, in welche der Länge nach eine grössere Anzahl von Kanälen ausgespart sind. Durch diese Kanäle werden bei vertikaler Stellung der in einen Schmelztiegel eingeführten Elektrode Stäbe aus Kalk und Kohle eingelassen, so dass dieselben unten aus der Elektrode herausfallen und unmittelbar in die Lichtbogenzone gelangen, wo sie schnell wieder geschmolzen werden (Fig. 123).

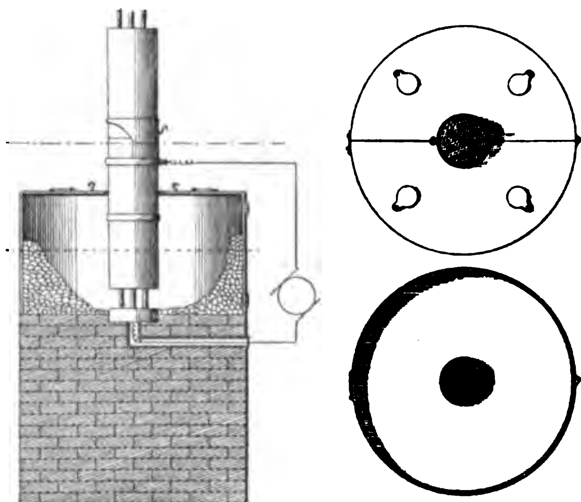


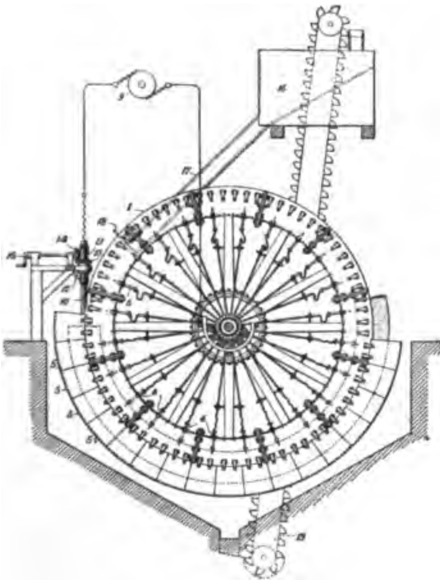
Fig. 123.

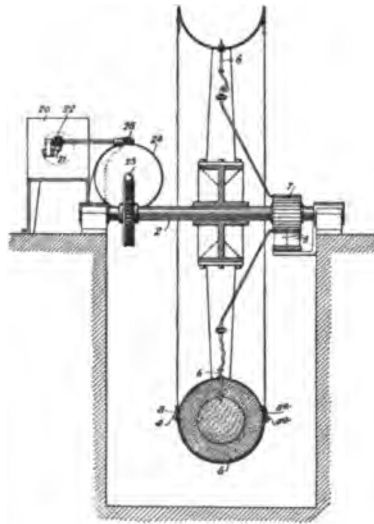
Wir haben schon in Band IV dieses Jahrbuches auf die Vorzüge hingewiesen, welche das in mehreren Fällen für Carbidöfen in Anwendung gebrachte Prinzip der Verwendung beweglicher Heerde hat, indem ein unnöthiges Warmhalten oder Ueberhitzen fertiger Schmelze und mancherlei andere Uebelstände (vergl. S. 260, Bd. IV) vermieden werden.

Es lagen damals schon einzelne recht beachtenswerthe Konstruktionen vor. Auch in diesem Bande konnten wir unter Widerstandserhitzung (vergl. S. 302) auf einen gut angelegten Ofen von Roberts hinweisen. Unter den Oefen mit drehbarem Heerde für Lichtbogenheizung scheint auch Bradley's Ofen, wenn auch nicht gerade einfach in der Bauart, so doch prinzipiell richtig durchgeführt zu sein.

In Bradley's Ofen (D. R.-P. Nr. 98708) ist der Schmelzheerd als Rad *1* auf einer horizontal liegenden Welle *2* angeordnet. Raddurchmesser 4,5 bis 5 m. Der etwa 500 bis 1000 mm breite Radkranz ist halbkreisförmig vertieft; er ist in bestimmten Abständen

mit auf einem Zapfen drehbaren Klappen *3*, *3a* versehen, deren vordere Enden eine Bohrung tragen zur Aufnahme der Eisenstifte *4*, *4a* der Platten *5*, wodurch diese Platten an dem Umfang des Rades befestigt werden. Die Verbindungsstellen der einzelnen Abschnitte können mit dünnem Eisenblech bedeckt werden, um hierdurch ein Herausfallen des gepulverten Materiales zu verhindern. Kupferstifte (!) *6*, Kollektor *7* und Bürsten *8* vermitteln die Stromzuleitung von der Stromquelle *9* zu der Ofenbeschickung, während der zweite Lichtbogenpol, ein Kohlestab *10*, durch die mit Drehvorrichtung *13*, *14*, *15* versehenen Hülsen *11*, *12* mit *9* verbunden ist. Von dem


Fig. 124.


Fig. 125.

Materialbehälter *16* wird die Beschickung durch die mit Schieber *18* versehene Rinne *17* dem Ofen zugeführt.

Die Radgrube ist mit geneigten Wänden ausgeführt, so dass das vom Rade ausgehende gepulverte Material nach einem Elevator *19* gleiten kann, der dasselbe nach dem Kasten *16* führt, von wo das Material nochmals in den Ofen geschickt wird.

Vorzugsweise wird zum Antrieb ein elektrischer Motor angewendet, indem dessen Umdrehungszahl durch ein Vorgelege reduzirt wird. Dieser Motor wird durch Fig. 125 dargestellt, und trägt dessen Achse eine Schraube ohne Ende *21*, die das Schneckenrad *22* antreibt, an dessen Welle wiederum eine in das Schneckenrad *24* eingreifende Schnecke sitzt. Auf Welle *25* ist eine dritte Schnecke

befestigt, welche die Bewegung auf das Schneckenrad der Radwelle überträgt. Durch diese Anordnung wird eine sehr langsame rotirende Bewegung für das Rad erreicht, indem eine ganze Umdrehung erst in fünf Tagen vollendet wird.

Beim Gebrauch des Ofens werden die Randabtheilungen *5* über die Randwand und somit über die Rundung des Radumfanges gehängt, worauf die Thür *18* geöffnet wird. Sofort stürzt eine zur Bildung von Calciumcarbid geeignete Mischung von Kohlen und Kalkstaub in die Behälter des Radumfanges und sammelt sich so lange an, bis die Elektrode eingeführt wird.

Der Strom der Dynamomaschine wird hierauf geschlossen und der Drehmotor angelassen.

Während der Fortbewegung der eingeführten Masse von der Elektrode wird eine ausserordentlich grosse Hitze entwickelt, und das feuerbeständige Material bildet allmählich eine flüssige Masse, z. B. Calciumcarbid, oder eine andere Verbindung, deren Natur natürlich von dem eingeführten Stoffe abhängig ist.

Je weiter das Rad sich dreht, um so weiter entfernen sich die einzelnen Kammern des Radumfanges und kühlt sich die Masse allmählich ab, während sie noch innerhalb der Kammern eingeschlossen ist, indem sich die feuerbeständigen Theile setzen und auf diese Weise einen Boden für den flüssigen Theil bilden.

Auf diese Weise findet eine unterbrochene Herstellung des gewünschten Materials statt, indem die vollen Umfangsabschnitte von einem Arbeiter geleert und durch neue ersetzt werden.

Beim Beginn der Arbeit müssen die Elektroden genau in die Kammer eingeführt werden, so dass, wenn das Rad sich dreht, die Elektrode sich im Verhältniss zu der eingeführten Masse hebt; wenn dieselbe beinahe den höchsten Stand erreicht hat, wird ein neuer Randsektor abgehängt, wie beschrieben.

Hierauf wird der Schieber *18* geöffnet und der Rand ganz oder theilweise mit Material gefüllt. Da dieses Material in gepulvertem Zustande ein sehr schwacher Leiter für Elektricität sowohl wie für Wärme ist, wird der elektrische Schmelzprozess hierdurch nicht gestört. Jedesmal, wenn ein neuer Rahmensektor hinzugefügt wird, wird auf der anderen Seite einer entfernt.

Auf diese Weise kann der Prozess fortgesetzt werden, bis das feste Produkt des gebrannten Materials an dem Ausschüttende des Rades erscheint, natürlich nach Entfernen einer Rahmenplatte, wobei noch vorhandenes Pulver in die Grube fällt und das feste über-

bleibende Produkt zurückbleibt, welches leicht abgebrochen oder auf sonstige Weise entfernt werden kann.

Nicolai verzichtet auf verschiedene der von Anderen bereits errungenen Vortheile.

Auf einer durch ein Vorgelege *v* oder dergleichen mit geeigneter Geschwindigkeit in Umdrehung versetzten Welle *a* (siehe Fig. 126 bis 128) ist ein durch die Arme *b* mit der Nabe *c* verbundener Metallkranz *d* angeordnet, dessen Peripherie durch zwei zur Achse *a* konzentrische Stegringe *ee* zu einer ⊔förmigen Hohlrinne ausgebildet ist. Das Innere dieser Hohlrinne ist mit einer gut leitenden jedoch feuerbeständigen Auskleidung *ff* versehen, zu der von der Welle *a* mit Hülfe der sich an den Metallkranz *d* anschliessenden Arme *b* die leitende Verbindung hergestellt wird. Zur Unterstützung

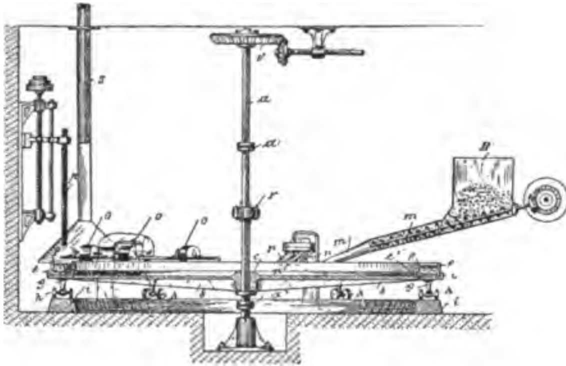


Fig. 126.

des Kranzes *d* sind unterhalb der Kranzperipherie an verschiedenen Stellen Haken *g* vorgesehen, in welchen isolirte Laufrollen *h* drehbar gelagert sind, wobei dieselben auf einer gemauerten Unterlage *i* aufruhen. Die Zuführung von Rohmaterialien, von Kohle und Kalk, erfolgt kontinuirlich von dem Behälter *B* aus durch eine Transportschnecke *m*, welche das Material durch ein Rohr m^1 in die Hohlrinne des Metallkranzes *d* befördert, derart, dass das stündliche Zuführungsquantum durch eine Veränderung der Geschwindigkeit der Schnecke variabel gestaltet und den jeweiligen Verhältnissen angepasst werden kann. Zur gleichmässigen Vertheilung des in die Hohlrinne eingeführten Gemisches, sind an geeigneten Stellen sogenannte Abstreifer *nn* vorgesehen, welche zur Hauptsache in ihrer einfachsten Gestaltung aus zur Horizontalbewegung des Kranzes *d* schräg gestellten Platten bestehen, und zwischen der Oberfläche des Bodens der Hohlrinne und ihrer abstreifonden Kante *n* einen bestimmten Spielraum bestehen lassen.

Um weiterhin das gleichmässig durch die Abstreifer *n* vertheilte Gemisch fest zusammenzupressen, sind mehrere federnde Walzen *o* vorgesehen, welche mit ihrer Längsrichtung radial zum Metallkranze *d* aufgestellt sind und bei der Drehbewegung des letzteren ebenfalls in Rotation versetzt werden, indem sie sich durch den Andruck auf die Oberfläche des in der Hohlrinne befindlichen Kohle- und Kalkgemisches selbstthätig abrollen.

Zur Schmelzung des in der Rinne befindlichen Rohmaterials ist an geeigneter Stelle des Metallkranzes *d* eine ihrer Höhenlage nach verstellbare Elektrode *p* vorgesehen, die entweder automatisch regulirt oder von Hand oder dergleichen verschoben werden kann. Der stromleitende Schluss wird einerseits durch den an die Strom-

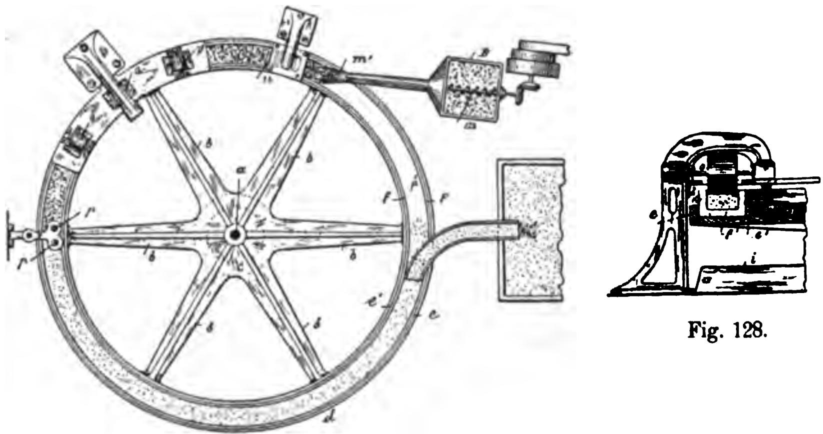


Fig. 127.

Fig. 128.

quelle angeschlossenen Kontakt *p*, andererseits durch die mittels eines Schleifringes *r* an die Rückleitung angeschlossene Welle *a* bewirkt, wobei durch die Arme des Kranzes *d* eine metallische Verbindung mit der feuerbeständigen gut leitenden Auskleidung *ff* hergestellt wird. Die Achse *a* ist natürlich in geeigneter Weise, beispielsweise an den Stellen *a* und a^2 durch Isolirscheiben von den übrigen stromleitenden Metalltheilen der Vorrichtung isolirt, während die an der Schmelzstelle sich entwickelnden heissen Gase zweckmässig durch Rauchfänge, Schornsteine oder dergleichen ins Freie befördert werden. Die Entnahme des durch den elektrischen Strom erzeugten Carbids aus der Hohlrinne, erfolgt durch ein schräg gestelltes Messer *t*, welches, ähnlich wie ein Hobeleisen, die in der Hohlrinne befindliche, inzwischen wieder erhärtete Carbidschicht spanartig abstreift und seitlich in einen hierzu vorgesehenen Behälter führt.

Nicolai giebt nun an, dass sein Ofen die folgenden Vorzüge besässe:

1. „Es soll ein Verbrennen der zu schmelzenden Rohmaterialien unmöglich sein.“ Zu diesem Punkte möchten wir bemerken, dass, wenn man den Heerd so schnell dreht, so dass das Carbid in dem Maasse, wie es sich bildet, auch aus der Lichtbogenzone entfernt wird, die um das Carbid herumliegende Beschickung noch so heiss ist, dass auf dem langen Wege ausserhalb der Schmelzstelle gewiss aller Kohlenstoff aus der noch unzersetzten Beschickung herausbrennen wird.

2. „Da eine Ofenerhitzung nicht vorliege, das Arbeiten also mit kalten Elektroden erfolge, so sei dadurch ein Minimalverlust an elektrischem Strom bedingt.“ Stromverluste haben sich auch in anderen Konstruktionen bei richtiger Bemessung der Elektroden und zweckmässiger Kontaktanordnung beseitigen lassen. Der Abbrand der oberen Elektroden dagegen wird bei der von Nicolai gewählten Anordnung gewiss kein kleiner sein.

3. „Vollständige Ausnutzung des Schmelzbogens.“ Wenn Nicolai damit sagen will, dass die Wärmeausnutzung in seinem Ofen eine vollständige sei, so wird dem Techniker ein Blick auf die Konstruktion genügen, um sich zu sagen, dass eher alles Andere, wie dies erreicht wird.

4. „Die Herstellung eines den Rohmaterialien entsprechenden gereinigten Carbides.“ Es erscheint doch sehr fraglich, ob beim Hindurchziehen einer Carbidmischung durch die Lichtbogenzone eines elektrischen Ofens ein reineres, von Einschlüssen unzersetzter Beschickung freieres Carbid erhalten wird, als wenn man dafür sorgt, dass Beschickung oder Schmelzprodukte längere Zeit flüssig bleiben, wie dies in Nicolai's Ofen möglich ist.

Die drehbare Anordnung des Heerdes in Clark's Ofen (U. S. A. P. Nr. 602815) hat in Gemeinschaft mit einem anderen, unten beschriebenen Apparattheile den Zweck, die Beschickung allmählich in die Lichtbogenzone hineinzubringen. (Fig. 129 u. 130.)

Ein eiserner Tiegel *1*, oben offen, ruht mit einem Graphitboden *2* auf einem umgekehrt konischen Metallgestell *3*, das in einen flachen Ring *4* ausläuft. Letzterer ist an seiner unteren Fläche bei *6* gerillt und passt auf einen gleichgeformten, ebenfalls gerillten (*7*) Ring *8*, der auf einem kegelförmigen Metallrahmen *9 10 17* ruht. Durch Schrauben *11* ist dieser auf dem Boden befestigt. In die Rillen der beiden Ringe sind Kugeln *12* eingelegt, und in diesem Kugellager *5 13* ist die bei *15* mit dem Tiegel *1* vernietete Achse *14*

drehbar. Sie wird unten in dem Lager *16* gestützt und trägt eine Riemenscheibe *18*. Vertikal über dem Tiegel *1* und konzentrisch zu dessen Mittelpunkt ist an einem Balken *25* durch Schrauben *24* befestigt die Führungsvorrichtung *19*, im Einzelnen bestehend aus einer Rolle *20 21* und aus zwei Stäben *23 24*. Die Rolle ist axial durchbohrt und die Bohrung mit einer Hartgummibuchse *26* ausgefüttert. Durch dieselbe führt, an einer über die Rolle *28* gezogenen Schnur frei beweglich, ein Metallstab *27*, in dessen unteres ausgedrehtes Ende mittels Schrauben *31* ein Kohlenstab *30* eingesetzt ist. Durch eine geeignete Vorrichtung lassen sich die Theile *28* bis *31* in jeder beliebigen Höhe einstellen. Die Elektrode *30* ist rings umgeben von einer als Rührer wirkenden Spirale aus Metallblech *31a 32*, die durch Schrauben *33* mit zwei vertikalen Stäben *34* verbunden ist. Diese führen bei *35* durch die Führungsrolle *20 21* hindurch und endigen in Haken *36*, an denen sie durch die Schnüre *37* über Rollen *38* aufgehängt und in beliebiger Höhe einstellbar sind. Auf den Stäben *34* sind ferner Fassungen *39* aufgeschraubt, von welchen ein Rahmen *40* ausgeht, der eine weite, den Tiegel *1* oben und seitlich bedeckende Asbestkappe *41* trägt. Sie dient dazu, die Augen vor der strahlenden Hitze des Tiegels zu schützen. Um den Ofen in Betrieb zu setzen, verfährt man wie folgt. Man trägt in den Tiegel die Beschickung ein und senkt die Anode *30* bis zur Berührung mit der Kathode *2*. Sodann senkt man die Blechspirale *31a 32* und befestigt sie derart, dass sie einige Centimeter vom Boden absteht. Bei *a* und *b* werden positive und negative Stromleitung eingeklemmt. Nunmehr wird der Strom eingeschaltet, die Anode bis zur Bildung eines Lichtbogens

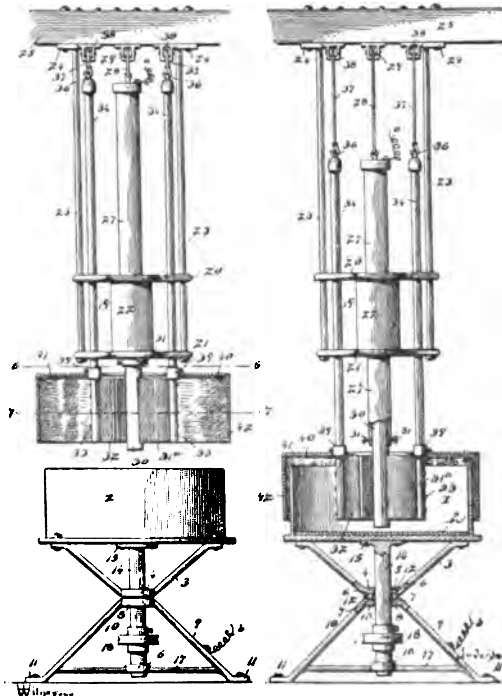
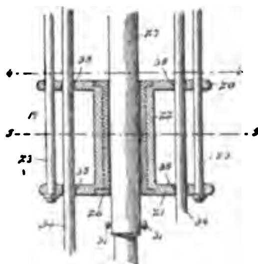


Fig. 129.

gehoben und der Tiegel in Umdrehung versetzt. Während der Bewegung schaufelt die Blechspirale *32* fortwährend die Beschickung nach dem Flammenbogen hin; die Schnelligkeit des „Rührens“ lässt sich durch Senken oder Heben der Stäbe *34* reguliren. Wenn alles Material verarbeitet ist, wird der Strom unterbrochen, Anode und Spirale gehoben und die Schmelze ausgegossen.

Ein Ofen mit direkter Lichtbogenheizung von Memmo (Engl. Pat. Nr. 24077 von 1897) besitzt sehr auffallende Mängel, die in der Anwendung eines sehr starken, die Haltbarkeit der Auskleidung beeinträchtigenden Rauhgemäuers und in einer sehr ungeschickten Anordnung der Elektroden besteht.



Auch in einem Ofen der Societa dei forni elettrici (Engl. Pat. Nr. 14247 von 1897) ist durch die Art der Anbringung einer durch Ofenabgase bedienten Aussenfeuerung ein grosser Fehler gemacht worden, durch welchen die wesentlichsten Vorzüge der elektrischen Erhitzung: „Unabhängigkeit vom Ofenbaumaterial und Haltbarkeit des letzteren“, verloren gegeben werden. Abbildung und Beschreibung: Zeitschr. f. Elektrochemie 1898, Bd. V, S. 121.

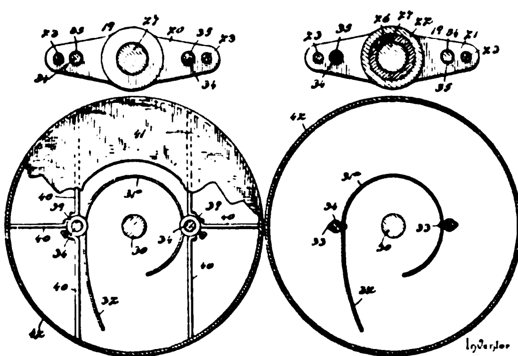


Fig. 130.

In einem Ofen von Hewes (Engl. Pat. Nr. 1984 von 1898) soll (vergl. auch Wood's Vorschlag, S. 310) die elektrische Erhitzung durch feuerungstechnische Erhitzung unterstützt werden. Zu diesem Zwecke sind die Seitenwandungen des elektrischen Ofens, in welchem wie üblich der Boden die eine Elektrode, ein an einer Stange eingehängter Kohlenkörper die andere Elektrode bildet, mit Oeffnungen für Düsen versehen. Durch die letzteren soll nun Luft in die Beschickung eingeblasen werden, um die vorwiegend aus Kohlenoxyd bestehenden Reaktionsgase, welche aus der Schmelzzone entweichen,

durch die einströmenden Luftstrahlen zu verbrennen und so die Wärmeerzeugung zu unterstützen.

Ein unpraktischerer Vorschlag ist wohl selten gemacht worden. Wenn man ein vorzeitiges Ausbrennen der Beschickungskohle verhüten will, so ist die Entstehung von Kohlensäure möglichst zu vermeiden; durch den Vorschlag von Hewes würde nur erreicht werden, dass sämmtlicher Kohlenstoff aus der Beschickung ausgebrannt ist, wenn dieselbe in die Schmelzzone gelangt; es sei denn, dass er so viel Kohlenstoff hinzusetzt, dass er durch die einströmenden Luftstrahlen die Gesammtmenge Sauerstoff nur zu Kohlenoxyd verbrennt. Er wird aber dadurch alle Vorzüge der elektrischen Erhitzung illusorisch machen.

In einem elektrischen Ofensystem von Bergmann (D. R.-P. Nr. 97579 vom 9. Oktober 1897) sind einzelne Oefen so angeordnet, dass die im oberen Ofen sich bildende flüssige Masse kontinuirlich durch den mittleren Ofen durchfliesst, dort einen Theil ihrer Wärme abgiebt, in den dritten Ofen übertritt und auch diesen vorwärmt, bevor sie denselben verlässt.

Eine derartige Ofenanordnung ist für elektrischen Flammofenbetrieb so gut wie zwecklos.

b) Oefen mit unabhängigem Lichtbogen.

Auch die Siemens'schen Oefen, über welche wir in Band IV dieses Jahrbuches, S. 257/258 berichteten, haben mehrfache Verbesserungen erfahren und sind dadurch auch für verschiedene, damals nicht berücksichtigte Zwecke verwendbar geworden.

Eine dieser verbesserten Konstruktionen ist in Fig. 131 dargestellt. *K* ist eine Graphitröhre, welche als obere Elektrode dient. Der Boden des Tiegels *C* wird von Kohlenplatten gebildet. Durch die Oeffnung *O* wird die geschmolzene Masse abgelassen, welche in einer Rinne der schwach geneigten Pyramide *D* gesammelt wird. *D* ist mittels des Hebels D_1 vertikal verschiebbar. Die Abgase entweichen durch den Hohlraum von *K* und werden, falls sie brennbar sind, durch vier biegsame Röhrenleitungen *M* in eine die Kohlenplatten umgebende Kammer *R* geleitet und dort verbrannt, zu welchem Zweck bei *P* Luft eingesaugt wird. Die Verbrennungsgase strömen bei *S* ab. Statt zum Anheizen des Tiegels können die Abgase auch zum Betriebe eines Motors dienen oder direkt verbrannt werden.

Dieser Ofen lässt sich auch als Destillirofen einrichten, wenn man die Graphitelektrode *K* mit einer Vorlage für die zu verdichtenden Dämpfe verbindet und wenn die Schicht der Beschickung genügend

hoch ist. Die Vorlage lässt sich direkt über dem Rohr *K* anbringen und in der Art von der Beschickung einschliessen, dass der Verdichtungsraum diejenige Temperatur besitzt, wie sie zur Kondensation der vom Flammenbogen gebildeten Dämpfe erforderlich ist.

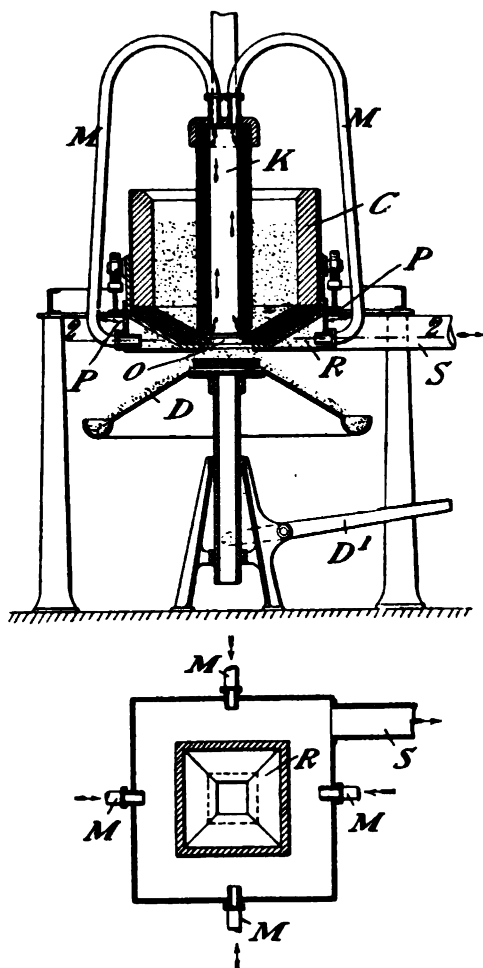


Fig. 131.

Auf Grund der Wärmeleitungsgesetze wird die Temperatur der Beschickung gleichmässig von unten nach oben abnehmen und in der obersten Schicht wird stets die gleiche Temperatur herrschen, mag auch die Dicke der Schicht erheblich variiren. Wenn daher die am Boden des Tiegels herrschende Temperatur und diejenige der obersten Schicht durch einige Messungen festgestellt sind, so lässt sich leicht für eine bestimmte Länge der Graphitröhre die Höhe des Verdichtungsraumes und die zur Einhaltung einer gewissen Temperatur erforderliche Höhe der Schicht bestimmen, um die nöthige Temperatur zur Verdichtung der Abgase eines gegebenen Körpers einzuhalten. Beträgt z. B. die Temperatur am Boden des Tiegels 1800° C. und die der obersten Schicht des zu verarbeitenden Materials 100° C., und soll die Verdichtungskammer die zur Destillation von Zink erforderliche Temperatur von 500 bis 900° besitzen, so muss, wie aus dem Diagramm Fig. 133 hervorgeht, wenn $2L$ die Länge der Graphitröhre *K* bezeichnet, die Höhe der Kammer $= L$ sein, und die Beschickung muss den oberen Rand der Kammer um $^4/_5\,L$ überragen. Die Höhe der überstehenden Schicht muss sich ferner ändern lassen für den Fall, dass durch Abbrand die Röhre *K* sich verkürzt,

damit alle Dämpfe sich in der Verdichtungskammer und nicht etwa in der Ableitungsröhre *E* kondensiren. Beträgt die Länge von *K* nur noch die Hälfte der ursprünglichen, wie Diagramm Fig. 134 angiebt, so muss bei gleichbleibender Höhe der Kammer die Beschickung den oberen Rand um $^9/_{10}$ überragen. Der untere Rand wird demnach die Temperatur von 900° und der obere Rand die von 100° annehmen, die auch die oberste Materialschicht besitzt. In den beiden Diagrammen bezeichnet *K* die Länge der Graphitröhre, *V* die Höhe der Kammer und *X* die der überragenden Schicht.

Fig. 132 ist ein Vertikalschnitt durch einen derartig gebauten elektrischen Destillirofen. *K* bezeichnet das Graphitrohr, *H* einen daraufgesetzten eisernen Rahmen, der die Kammer D_1 trägt. *W* und W_1 sind Platten, an denen sich die zu verdichtenden Dämpfe kondensiren. Sie werden von Röhrenstücken *G* getragen, welche durch Dichtungsringe, durch Bolzen *F* und Schrauben *N* zusammengehalten

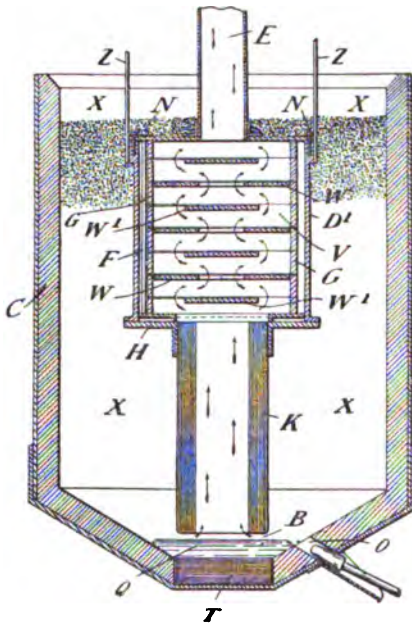


Fig. 132.

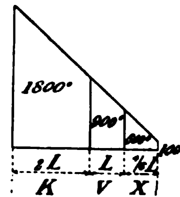


Fig. 133.

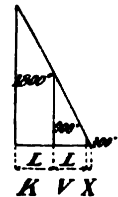


Fig. 134.

werden. Etwa nicht kondensirte Gase entweichen durch *E*. Die ganze Vorrichtung ist mittels Metallstreifen *Z* aufhängbar, die auf bekannte Weise zur Regulirung des Flammenbogens dienen. *X* ist die Beschickung, *C* die Tiegelwandungen, *B* der Flammenbogen, *T* der Graphitboden, von dem die Schmelze *Q* durch *O* abgelassen wird.

Wenn der Innenraum *V* der Kammer mit Kondensationsprodukten völlig gefüllt ist (an der Druckabnahme der Abgase bemerkbar), werden die Schrauben *N* entfernt, das Rohr *E* und die Platten *W* W_1 mit ihren Rohrstücken aus der Kammer D_1 herausgenommen und durch neue Theile ersetzt. Das Rohr *K* und der Mantel D_1 der Kammer bleiben an ihrer Stelle. Durch Abschrauben der Bolzen *F* werden

die Rohrstücke *G* auseinandergenommen und die Kondensationsprodukte entfernt.

Dieser elektrische Destillirofen ist einfacher und bequemer im Gebrauch als die anderen bekannten Oefen gleichen Zweckes, bei denen der ganze Schmelzraum luftdicht verschlossen und die ausserhalb befindliche Verdichtungskammer unter Umständen besonders erhitzt werden muss.

Gegenüber dem auf Seite 327 erwähnten Ofen besitzt ein Ofen mit unabhängiger Lichtbogenheizung von Memmo wesentliche Vorzüge, wie überhaupt diese letztere Konstruktion weit besser durchgearbeitet scheint, wie die erstere.

Ein gusseisernes Gehäuse *A* ist mit feuerfesten Steinen innen ausgefüttert und zum Ablassen des geschmolzenen Carbids unten offen gelassen. Ein von einem gusseisernen Rahmen eingefasster Graphitblock *B*, der mittels einer Zahnstange oder einer Schraubenstange nach Art eines Kolbens in einem weiten Rohr *T* aus Stahlblech aufund abwärts geführt werden kann, füllt den Boden des obigen Gehäuses aus. Die Weite des Rohres *T* hängt von der Menge des jedesmal abzulassenden Carbids ab, welches durch eine Schiebethür am unteren Ende des Rohres bewirkt werden kann. Durch die Kohlenstäbe *C* erfolgt die Zuleitung des Stromes. Die Anzahl der Kohlen richtet sich nach der Art des anzuwendenden Stromes; für Gleichstrom oder gewöhnlichen Wechselstrom sind zwei Stäbe erforderlich; bei mehrphasigem Wechselstrom für jede Phase mehr ein weiterer Stab. Die Stäbe werden in horizontaler oder geneigter Richtung in den Schmelzraum eingeführt in der Weise, dass ihre Enden sich in der Mitte des Ofens treffen. Sie gleiten in luftdicht verschlossenen gusseisernen Röhren und sind zur Regelung der Spannung mittels eines Schrauben- oder Zahnrads einzeln oder gemeinsam verschiebbar. Verwendet man Mehrphasenströme, so lassen sich entweder sternförmige Flammenbogen erzielen, deren Mittelpunkt in der Mitte des Graphitbodens oder in dem Ende eines anderen, nicht mit der Stromquelle verbundenen Kohlenstabes liegt; oder aber es bildet sich ein ringförmiger Lichtbogen zwischen den einzelnen Stabenden.

Hat man Schmelz- oder Reduktionsprozesse auszuführen, bei denen die zerstäubende und unstete Wirkungsweise des Lichtbogens vermieden werden soll, so erzeugt man die erforderliche Hitze auf folgende Weise, ohne Zuhilfenahme des Lichtbogens. Man verbindet die Enden der Kohlen durch kleine Stäbchen aus schlechtleitendem Material (Kohle, strengflüssige Metalloxyde u. s. w.). Geht ein Strom

durch diese Körper hindurch, so gerathen sie ins Glühen und thun so dieselben Dienste wie der Lichtbogen. Hierbei lässt sich die Hitze in genau derselben Weise regeln, und die Arbeit vollzieht

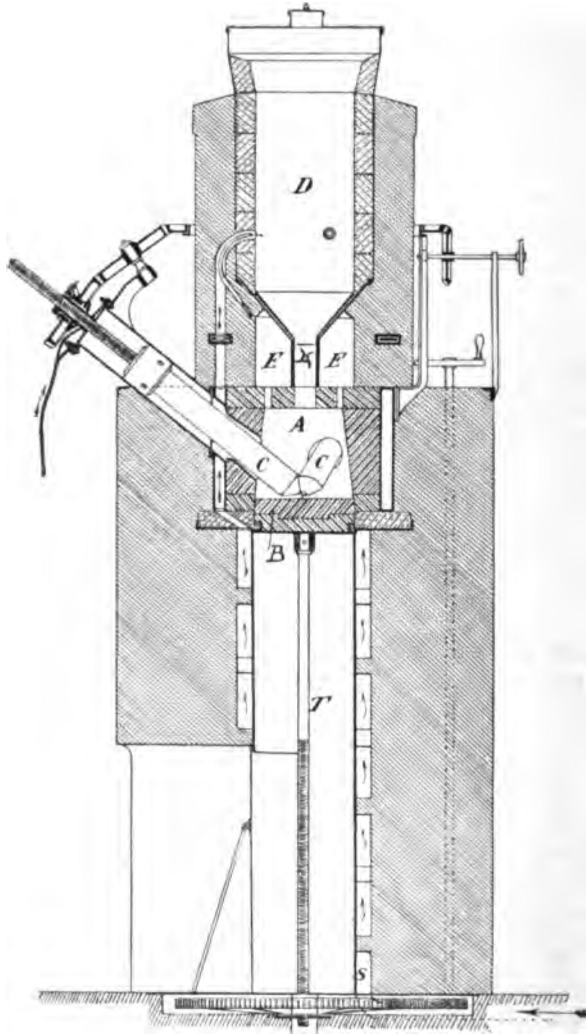


Fig. 135.

sich gleichmässiger. Bei Anwendung von Mehrphasenströmen werden die Glühstäbchen zur Erzeugung eines „Sternes“ oder eines „Ringes“ in der Weise angeordnet, dass man vermittelst derselben die zuleitenden Kohlenstäbe entweder mit einem gemeinsamen Punkt des Bodens leitend verbindet oder nur die Stäbe untereinander.

Oberhalb des Ofens befindet sich ein mit feuerfesten Steinen ausgelegter Metallkasten *D*, der zur Aufnahme des zu verarbeitenden Materials dient. Letzteres lässt sich nach Belieben durch eine Schnecke oder ähnliche Vorrichtung in den Schmelzraum kurz oberhalb der Kohlenstäbe einführen. Das beim Schmelzprozess gesammelte Wassergas sammelt sich in dem Raum *E* an; man kann es in den Behälter *D* leiten und dort zur Vorwärmung des Materials verbrennen. Die hierzu benöthigte Luft wird zweckmässig durch eine um das Rohr *T* schraubenförmig herumführende Röhre *S* zugeleitet, in der sie sich durch die strahlende Wärme des Schmelzraumes erhitzt. Falls man das Wassergas nicht zum Anwärmen des Materials verbraucht, leitet man es ab und verwendet es für andere Zwecke. So kann man es, wie Fig. 136 zeigt, zur Erzeugung von Hitze in den Schmelzraum selbst leiten, wobei dem Tiegeldeckel kuppelförmige Gestalt gegeben wird. Durch den Deckel sind zur Luftzuleitung feine Oeffnungen *VV* angebracht. Durch Vorwärmen der Luft in *S* lässt sich der thermische Nutzeffekt des Ofens beträchtlich steigern.

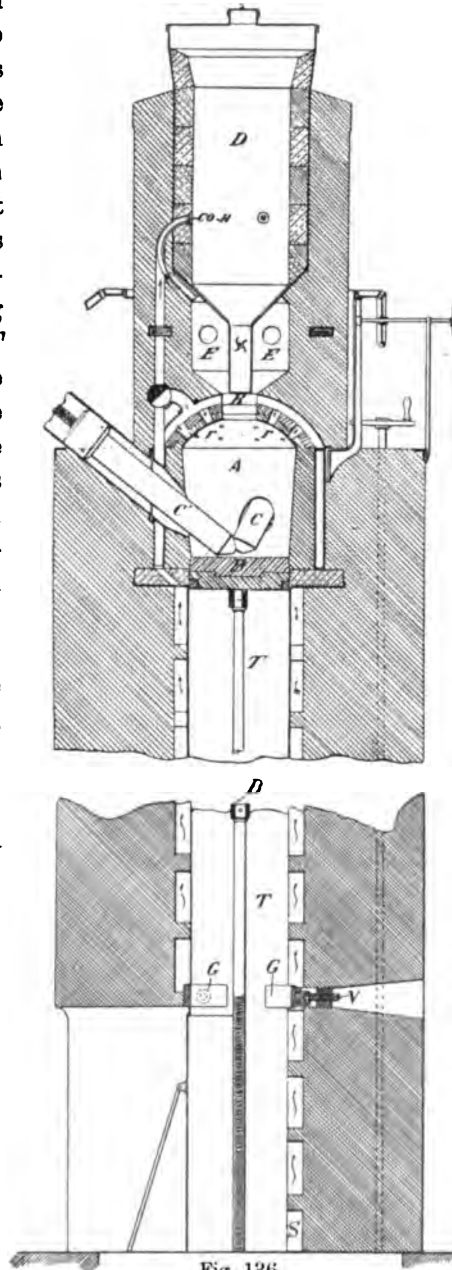


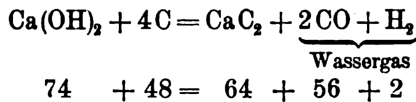
Fig. 136.

Die Vortheile des Ofens werden durch die Beschreibung seiner Wirkungsweise klar.

Sobald das Material den Flammenbogen passirt, bildet sich Carbid, und ohne Störung lässt sich durch allmähliches Senken des Bodens *B* eine

beträchtliche Säule von geschmolzenem Carbid anhäufen, da der Strom bei dieser Anordnung nicht die Säule zu passiren braucht, wie bei anderen Konstruktionen. Der Lichtbogen bleibt stets auf der Oberfläche des gebildeten Carbids bestehen, und eine etwa eintretende Abnahme der Spannung zeigt sofort an, dass der Boden gesenkt werden muss, der also dadurch die Regulirung des Flammenbogens gestattet. Sind die Kohlenstäbe fest eingestellt und bilden ihre Enden einen nach dem Mittelpunkt des Bodens gerichteten „Sternbogen“, so muss jede Verschiebung dieses Bodens eine Aenderung der Bogenlänge zur Folge haben. Bei dieser Anordnung lässt sich demnach die Spannung einfach durch Verschieben des Bodens regeln, ohne die Kohlenstäbe verstellen zu müssen. Bei dem ringförmigen Lichtbogen ist dieses natürlich nicht möglich, da in diesem Falle der Bogen unabhängig von der Stellung des Bodens ist.

Man wählt die Mengenverhältnisse zwischen Kohle und Kalk entsprechend der Formel:



$$Ca(OH)_2 + 4C = CaC_2 + \underbrace{2CO + H_2}_{\text{Wassergas}}$$

$$74 \quad + 48 = \quad 64 \quad + \quad 56 \quad + 2$$

Bei Verwendung von ungelöschtem Kalk ist ein Zusatz von Wasser erforderlich. Im Grossen werden die Bestandtheile der Mischung, feingepulvert, mit einer Flüssigkeit oder mit gepulvertem Leim vermengt und in Blöcke gepresst, welche, getrocknet bezw. gebrannt, in kleine Stücke zerschlagen in den Ofen eingefüllt werden. Durch dieses Verfahren erzielt man ein stetiges, gleichmässiges Arbeiten des Ofens und vermeidet man Verluste durch gesundheitsschädliche Staubbildung.

Das im Ofen während der Reaktion entwickelte Kohlenoxydgas vermischt sich mit dem bei der hohen Temperatur dissociirten Wasserstoff des Wasserdampfes, dessen Sauerstoff wieder zur Bildung von Kohlenoxyd mit dem im Ueberschuss zugegebenen Kohlenstoff dient. Man erhält so als Nebenprodukt Wassergas, welches zu Leucht- oder Heizzwecken abgeleitet oder zur Erhöhung der Wärmewirkung im Ofen selbst verbrannt werden kann.

Sobald die erhaltene Menge Carbid das Rohr *T* ausfüllt, lässt man es durch die seitliche Schiebethüre ab, schraubt den Boden *B* wieder hoch und beginnt die Operation von Neuem.

Zum Durchführen eines ununterbrochenen Betriebes hat Memmo eine Vorrichtung angebracht, die gestattet, den oberen Theil des gebildeten Carbids in *T* festzuhalten, während der untere abgelassen wird und danach der Boden in die Höhe geschraubt werden kann.

Er erreicht dies durch Anbringung eines aus drei getrennten, bogenförmigen Stücken zusammensetzbaren gusseisernen Ringes *G*, dessen Stücke dicht oberhalb der Ablassthüre in den Wandungen von *T* eingelassen sind und durch Schrauben *V* sich nach der Mitte von *T* horizontal verschieben lassen. Durch diese letztere Einstellung lässt sich das darüber befindliche Carbid festhalten, während das unterhalb befindliche abgelassen und der Boden bis zur Höhe des Ringes hinaufgeschraubt werden kann. Auf diese Weise gelingt es, den Ofen sehr lange Zeit in stetem, gleichmässigem Betriebe zu erhalten; im Gegensatz zu früheren, kontinuirlich wirkenden Oefen.

Bresson's elektrischer Ofen enthält in einem eisernen Mantel *B* einen aus Magnesit bestehenden Tiegel *A*, bedeckt durch einen eben-

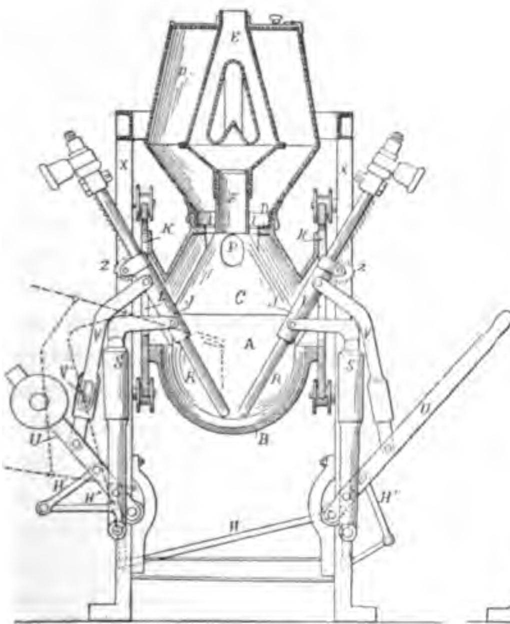


Fig. 137.

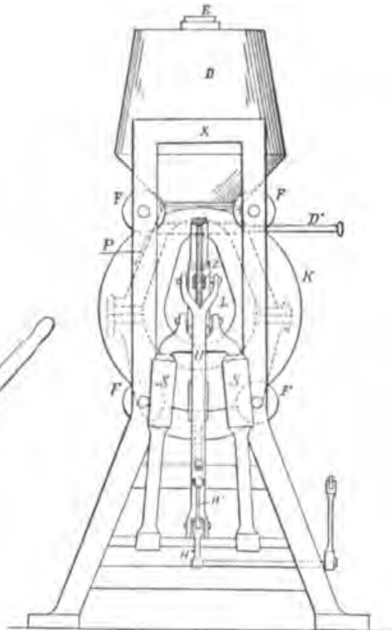


Fig. 138.

falls aus hoch feuerfestem Material bestehenden Hohlkegel *C*, um welchen wiederum eine eiserne Hülse sich aufsetzt. An diesen Tiegeldeckel schliesst sich oben ein Trichter *D*, durch dessen Mitte ein gusseisernes Rohr *E* als Gasabzug führt. Der Trichter *D*, welcher im Uebrigen mit dichten Verschlüssen versehen ist, hat nur im Boden einige in den Ofen führende Oeffnungen *I*, welche man durch Drehung des ganzen Trichters mit Hülfe des Hebels D^2 so über korrespon-

dirende Oeffnungen in dem Deckel des Schmelztiegels stellen kann, dass nach Bedarf Beschickung in den letzteren einfällt. Während der übrigen Zeit verschliesst man diese Oeffnungen durch Drehung des Trichters *D*.

Die Elektroden *RR* sind so von der Seite in den Tiegel eingeführt, dass sie sich einmal durch das Zahnradgetriebe *Z* in gerader Richtung zurückziehen und vorschieben lassen, ausserdem aber ist noch ein Hebelwerk *S*, *V*, *U*, *H* vorgesehen, mit Hülfe dessen die Elektrodenhalter höher gerichtet oder sammt den Elektroden aus dem Ofen herausgeschwungen werden können.

Man beschickt also den Tiegel bei niedrigster Stellung der Elektroden und fährt fort zu arbeiten, bis in Folge der Ansammlung von Schmelze die Eelektroden ihre höchste Stellung erreicht haben, sich also in fast horizontaler Lage befinden. In diesem Momente nun soll die Schmelze durch Umkippen des Tiegels aus dem Ofen entfernt werden. Das Kippen geschieht mit Hülfe der um die Elektrodeneinführungsöffnungen gelegten und in Rollen *F* laufenden Ringe *K*.

Ob der Trichter *D* zwecks Entleerung des Tiegels mit gekippt oder gehoben werden soll, ist weder aus der Beschreibung noch aus der Skizze ersichtlich; ausserdem erscheint es uns unwahrscheinlich, dass wenn der Ofen z. B. für die Herstellung von Calciumcarbid dienen soll, die Oeffnung *P* zum Entleeren des Tiegels genügen würde. U. S. A. P. Nr. 612943 vom 25. Oktober 1898.

Einen für Versuchszwecke gewiss recht gut geeigneten Ofen empfiehlt Hopkins. J. Am. chem. Soc. Bd. 20, S. 769. Beim Parallelschalten einiger zu Versuchen dienender Bogenlampen in den Stromkreis eines Glühlampensystems gelang es dem Verfasser, einen zu Laboratoriumszwecken dienenden elektrischen Ofen mit reihenweise geschalteten Kohlen ohne Schädigung der Bleisicherungen zu betreiben. Der Versuch jedoch, eine Reihe von Lichtbögen in einem kleinen Tiegel oder Ofen in einem Punkte zu erzeugen, unter alleiniger Ausnutzung des Drahtwiderstandes einer gewöhnlichen Reihenlampe, erwies sich als unausführbar, da nach Einführung einer mässig gut leitenden Beschickung der Stromverbrauch zu gross war. Um dieses zu verhüten und um die Widerstandsabnahme (in Folge des Auftretens von Nebenströmen bei kohle- oder graphitreicher Beschickung) zu verringern, wurde ein drittes Elektrodenpaar, in Reihen geschaltet, angewendet, ferner ein Rheostat, der an die Stelle der Widerstandsspiralen der Lampen trat. Mit diesem Apparat liess sich ein Laboratoriumsversuch, die Darstellung von Calciumcarbid, anstellen. Die

beiden Bleisicherungen liessen nur 12 Ampere durch, und die Elektroden konnten auf 9 cm voneinander entfernt werden. Vor dem Einfüllen waren Kohle und Kalk fein gemahlen und gut vermengt. Die Anwendung eines Gemenges von Kalk und Holzkohle empfiehlt sich nicht, da die staubige leichte Holzkohle rasch, ohne sich mit dem Kalk zu verbinden, verbrennt. Fig. 139 zeigt den Ofen im Aufriss, Fig. 140 im Grundriss nach Entfernung des Deckels. Der Ofen setzt sich zusammen aus einem eisernen, mit feuerfesten Steinen ausgefütterten Gehäuse. Benutzt man gewöhnliche Lichtkohlen als Elektroden, so soll die Länge des Ofens 30 cm nicht übersteigen. Der Schraubenmechanismus des Ofens lässt sich leicht durch Zulegen einer grossen Schreinerklammer zusammensetzen, indem man die mit

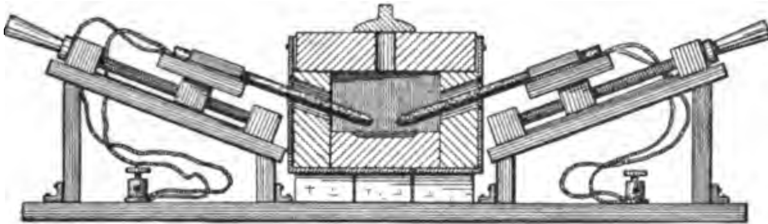


Fig. 139.

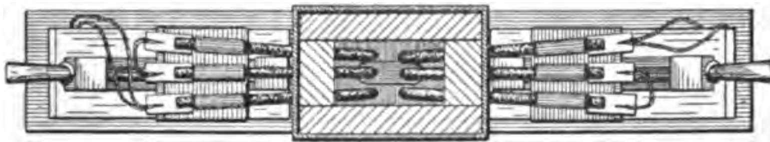


Fig. 140.

Gewinde versehenen Theile als verschiebbare Kohlenträger, die glatten Theile als Lager verwendet. Die Kohlenelektroden ruhen in starken Messingrohren auf Metallblöcken, die auf die Träger aufgeschraubt sind. Den Kontakt vermitteln federnde Messingstreifen, die unter den Enden der Kohle angebracht und mit den Zuleitungsdrähten verlöthet sind. Durch diese Vorrichtung lassen sich die Kohlen leicht und schnell auswechseln. Will man den Ofen in Betrieb setzen, so bringt man die Kohlen miteinander in Berührung und erschüttert sie durch Klopfen, um guten Kontakt zu sichern. Wenn der Lichtbogen sich gebildet hat, wird der Ofen wie jeder gewöhnliche doppelpolige behandelt.

Die Schaltung ergiebt sich aus Fig. 141. Von der Hauptleitung *M* zweigt die Nebenschluss-Ofenleitung ab; der Strom passirt die beiden

Bleisicherungen, die je 12 Amp. durchlassen, dann den doppelpoligen Schneidenausschalter, das Ampèremeter *A* und den Widerstand *R*. Letzterer sowie der Ausschalter müssen sich in der Nähe des Ofens befinden. Die an den Kohlen herrschende Spannung kann am Voltmeter *V* abgelesen werden. Um durch das Abschmelzen vorgeschalteter Bleisicherungen nicht gestört zu werden, leitet man den Strom gleich hinter dem Zählapparat ab, wenn die Stromabgabe nach diesem System berechnet wird. Schmilzt eine der beiden Bleisicherungen ab, so setzt man eine neue von ebenfalls 12 Amp. Kapacität ein und schwächt den Strom durch Einschalten eines grösseren Widerstandes. Es lassen sich auch Ströme von 15 und 20 Amp. Intensität anwenden; 12 Amp. ist die niedrigste Stromstärke, um kohlehaltige Materialien

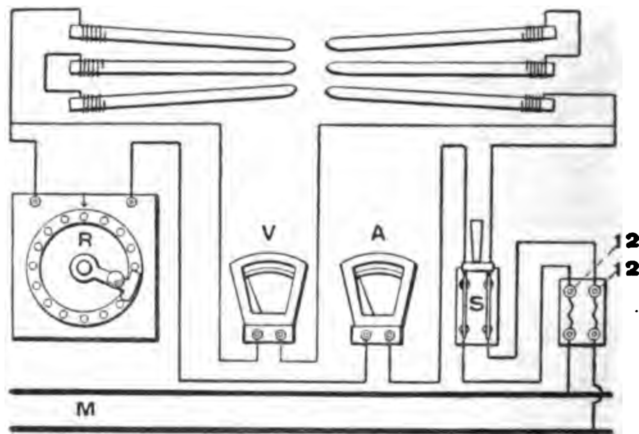


Fig. 141.

zu verschmelzen. Reicht ein Rheostat für die Bleisicherungen nicht aus, so schaltet man einen zweiten ein, obwohl dies bei dreifachen Lichtbogen kaum nöthig sein wird.

Fig. 142 veranschaulicht die Schaltung bei Darstellung von Legirungen und kleineren Schmelzen in einem doppelpoligen Tiegel. Bei dieser Operation müssen zwei grosse Rheostaten und Bleisicherungen von grösserer Kapacität verwendet werden. Die Kathodenkohle wird durch eine im Boden des kleinen Tiegels gebohrte Oeffnung dicht eingeführt. Als äusserer Mantel lässt sich bequem ein gewöhnlicher Blumentopf, mit einer schlecht leitenden Masse angefüllt, gebrauchen. Das Ampèremeter zeigt den Stromverbrauch, das Voltmeter die Klemmenspannung der Kohlen an. In einem derartigen Tiegel lassen sich leicht Kupfer und Messing, auch Eisen und Stahl verflüssigen. Die obere Kohle muss alle zwei bis drei

Minuten um einige Millimeter gesenkt werden. Stehen keine Rheostaten zur Verfügung, so kann man zu demselben Zweck eine Reihe 32kerziger, parallel geschalteter Glühlampen benutzen, welche im Nebenschluss zum Ofen liegen. Mit zehn solcher Lampen erhält man einen zu kleineren Schmelzversuchen (z. B. mit niedrig schmelzenden Metallen) ausreichenden Lichtbogen. Bringt man eine geeignete Vorrichtung an, die das gleichzeitige Senken der Anoden

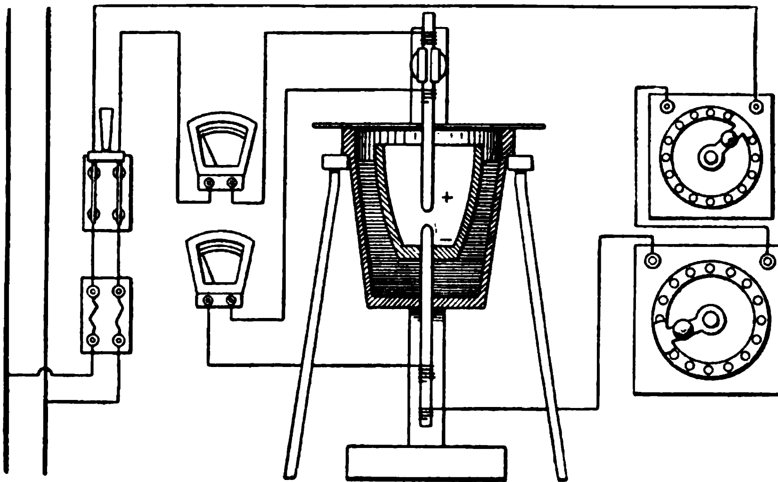


Fig. 142.

ermöglicht, so lassen sich mit drei hintereinander geschalteten derartigen Oefen dieselben Wirkungen erzielen, wie mit einem grossen Ofen.

Für Löthapparate, welche ähnlich demjenigen von Zerener mit der Stichflamme des Lichtbogens arbeiten sollen, hält Hirsch die Anwendung von Magneten nicht für erforderlich. Er will eine zum Löthen geeignete Stichflamme nach dem U. S. A. P. Nr. 606342 durch passende winklige Stellung der Kohleelektroden erreichen.

In Fig. 143 und 144 sind AA^1 die Elektroden, die in Klemmen aa^1 (gleichzeitig zur Stromzuführung HH^1 dienend) an dem einen Ende zweier Hebel BB^1 eingeschraubt sind. Diese Hebel BB^1 sind vermittelst der Schrauben bb^1 an die Metallstücke CC^1 befestigt, die voneinander durch das isolirende Stück C^2 elektrisch getrennt sind. Auf C^1 sitzt der isolirte Handgriff H^2 auf. Die Schraube b^1 ist fest angezogen, so dass B^1 nicht drehbar ist, und ruht auf dem Schlitten b^2, der durch die Mikrometerspindel d (in Lagern d^1 drehbar) mit der Hand durch das isolirte Rad d^2 verstellt

werden kann. Die gegenseitige Entfernung der Kohlen ist demnach „grob“ durch Lösung der Schrauben und „fein“ durch Einstellung der Mikrometerschraube regulirbar. Schraube *b* ist nur lose angezogen, und die Bewegbarkeit des Hebels *B* ist durch eine Sperrschraube *e* nach aussen hin begrenzt, welche in den mit *C* fest verbundenen Fortsatz e^2 passt und gegen die Nase e^1 des Hebels stösst. e^1 und e^2 werden durch die Feder *F* zusammengehalten. Zur schnellen Einstellung des Lichtbogens dient ein isolirter Hebel *G*, der vom Handgriff H^2 aus mittels des Daumens bethätigt wird. Durch *g* greift der Hebel in die Schraube g^1 bei *B* ein. Durch Druck auf *G* werden die Kohlen einander genähert; beim Loslassen springen sie zurück.

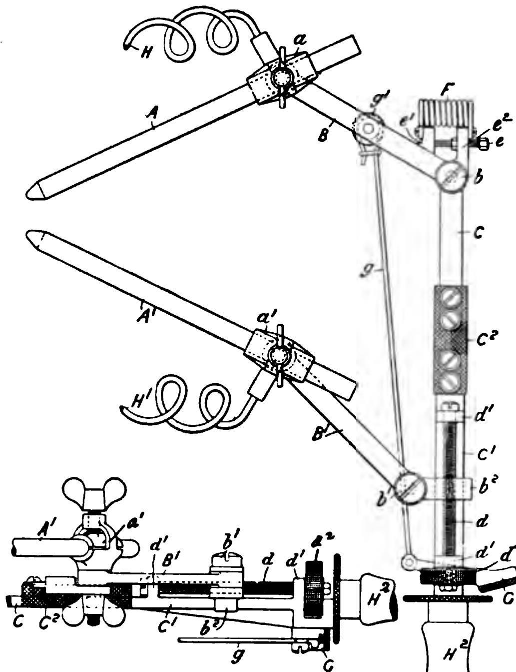


Fig. 143. Fig. 144.

Die zur Erzeugung einer Stichflamme geeignetste Winkelstellung der Kohlen ist je nach Art der gewünschten „Flamme“ und dem Material ein Winkel von 40 bis 70°. Als Stromquelle dient eine Wechselstrommaschine.

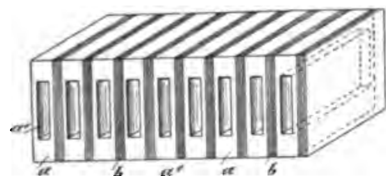
Die **Isolirkörper für elektrische Oefen,** welche die Aluminium-Industrie-A.-G. in Neuhausen kürzlich patentirt erhalten hat, sind nach demselben Prinzip konstruirt wie der **Isolirkörper,** mit Hülfe dessen Borchers die beiden Haupttheile seines Natriumapparates zusammenfügte: Nichtleitende Platten oder ähnliche Zwischenlagen, welche durch gekühlte Metallkörper vor dem Fortschmelzen geschützt sind.

Die Patentschrift (D. R.-P. Nr. 101505) genannter Gesellschaft giebt nun folgende Ausführungsformen und Anordnungsarten dieser Isolirung an:

Fig. 145 veranschaulicht eine Ausführungsform, bei welcher ein kühlbarer Leiter *a* mit einem Nichtleiter *b* schichtenweise abwechselt. Der erstere der Leiter bezw. die denselben bildenden Schichten in Form von Platten sind hierbei behufs Ermöglichung der Kühlung durch Wasser, Luft u. s. w. je mit einem Kühlkanal a^0 von rechteckigem Querschnitt versehen, welcher durch die ganze Länge der Platten hindurchgeht.

Fig. 146 zeigt eine Ausführungsform, bei welcher eine nichtleitende Masse b^1 mit Stäben a^1 aus leitendem Material durchsetzt ist. Hierbei sind die stabförmigen Leiter a^1 in entsprechende Aus-

Fig. 145.



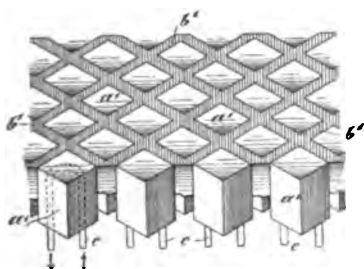


Fig. 146.

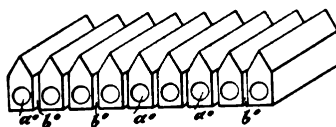


Fig. 147.

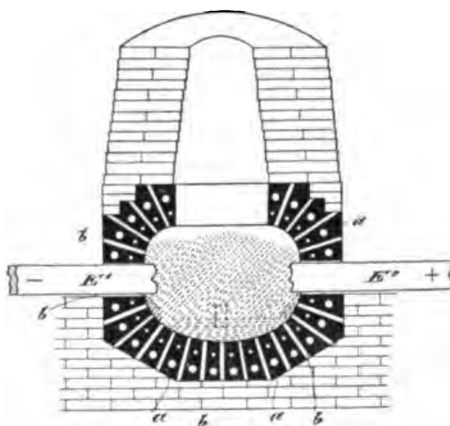


Fig. 148.

nehmungen des Nichtleiters b^1 eingesetzt, welcher in solcher Weise sich als gitterartig durchbrochener Körper repräsentirt. Die Kühlung der Leiter kann vermittelst durch dieselben hindurchgehender Röhren *c* bewirkt werden.

Fig. 147 stellt eine Ausführungsform dar, bei welcher der Leiter aus nebeneinander, in gewissen gleichmässigen Abständen angeordneten Körpern *a* besteht, welche behufs Ermöglichung der Kühlung in ihrem unteren Theil mit Kühlkanälen a^0 von kreisförmigem Querschnitt versehen sind. Die freien Zwischenräume b^0 zwischen den einzelnen Körpern bewirken hierbei die Isolation, indem bei Beginn der Operation diese Zwischenräume Luft als Nichtleiter enthalten,

während nach eingetretener Schmelzung hingegen das die Zwischenräume ausfüllende, erstarrte Schmelzprodukt als Nichtleiter bezw. Isolator fungirt.

Fig. 148 zeigt eine Anordnung derartiger Isolirkörper im unteren Theil, dem Schmelzbett, eines elektrischen Schachtofens. Hierbei sind die im Querschnitt schwarzen Körper *a* aus leitendem Material und behufs Ermöglichung der Kühlung mit Kanälen für ein geeignetes Kühlmittel (Wasser, Luft u. s. w.) versehen, während die Zwischenräume zwischen diesen Körpern *a* eine nichtleitende Masse bezw. einzelne nichtleitende Körper *b* enthalten. Die Elektroden $E^1 E^2$ sind je für sich oben und unten durch solche nichtleitende Masse bezw. Körper *b* isolirt, während hingegen die Isolation der Elektroden voneinander durch die gesammte untere Partie des Schmelzbettes bewirkt wird.

Ueber einen für sämmtliche Erhitzungsarten bestimmten Ofen machte Borchers gelegentlich der letzten Jahresversammlung der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft Mittheilung (Ztschr. f. Elektrochemie Bd. IV, S. 523). Der Ofen ist lediglich für Versuchszwecke bestimmt und wird von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt a. M. in Dimensionen ausgeführt, welche ein Arbeiten mit Strömen bis zu 300 Ampère gestatten. Die Einrichtung der Ofentheile ist so getroffen, dass durch Auswechselung derselben für jede Erhitzungsart gewissermaassen ein neuer Ofen geschaffen werden kann, für welchen die Haupttheile immer wieder Verwendung finden.

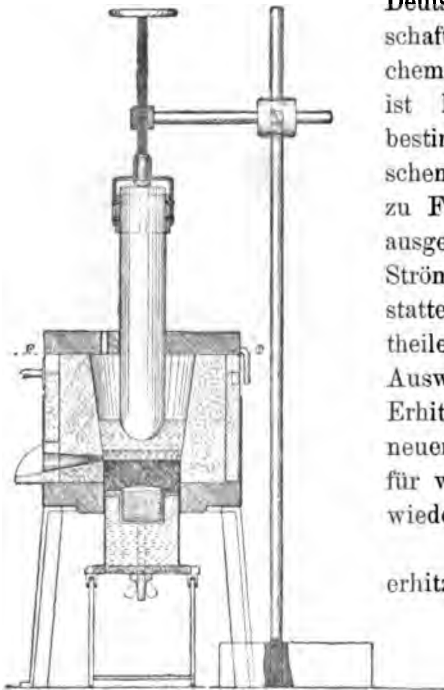


Fig. 149.

Für die direkte Widerstandserhitzung stellt man den Ofen nach der in Fig. 149 dargestellten Art zusammen.

Der Schmelzraum befindet sich innerhalb eines Eisenblechkastens. Dieser trägt eine mitten gelochte Chamotteplatte, durch welche die untere Elektrode eingeführt werden kann. Auf die Bodenplatte setzt man

einen aus Kupferblech hergestellten Kühlkasten, so dass an den Wänden desselben ein Theil der Beschickung, mit welcher man das Ofeninnere ausfüttert, in festem Zustande erhalten bleibt. Man schafft so, wie im Bergbau durch das Gefrierverfahren, eine feste Wand, welche hier im Ofen die Schmelzprodukte vor der Berührung mit Fremdkörpern, also vor Verunreinigungen schützt.

Die obere Elektrode wird durch eine Oeffnung im Deckel eingeführt. Man heizt zweckmässig mit dem Lichtbogen vor. Hat sich

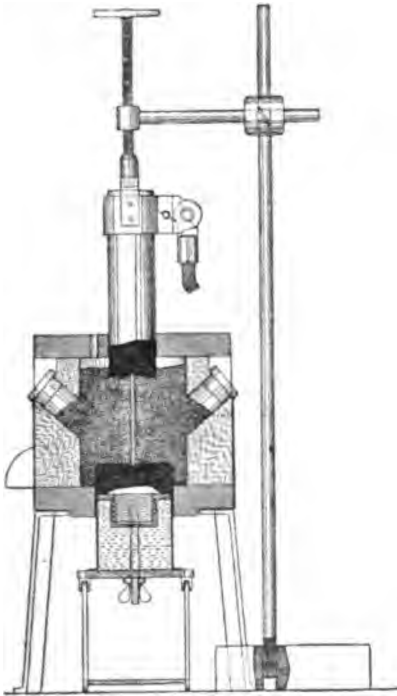


Fig. 150.

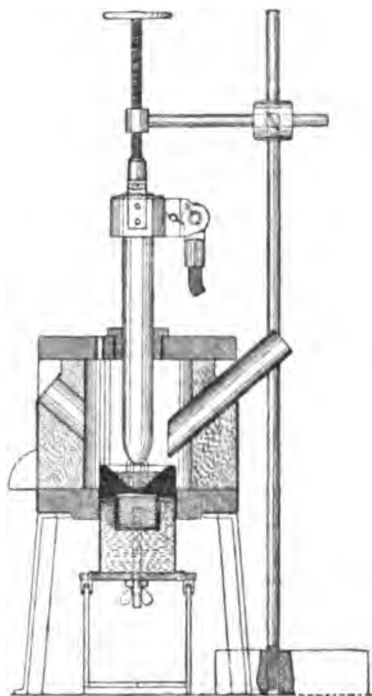


Fig. 151.

dann eine hinreichend dicke Schicht Schmelze gebildet, so lässt man die obere Elektrode in die nun als Widerstand sich einschaltende Flüssigkeit eintauchen.

Fig. 150 stellt den Ofen in seiner Anordnung für indirekte Widerstandserhitzung dar.

Man wählt diese Anordnung zum Erhitzen von nichtleitenden Substanzen oder solcher, welche in der Kälte nichtleitend sind, indem man zwischen obere und untere Elektrode einen dünnen Kohlenstab, für vorliegende Ofendimensionen 6 bis 10 mm im Durchmesser, einsetzt. Von diesem Widerstande aus wird dann die Erhitzung ein-

geleitet; später schalten sich dann in der Regel die Bestandtheile der Beschickung mit in den Stromkreis als Erhitzungswiderstände ein. In diesem Falle braucht ein Kühlmantel nicht angewandt zu werden.

Auch für die direkte und indirekte Lichtbogenerhitzung ist, da es sich in diesen Fällen meist um das Einschmelzen verhältnissmässig kleiner Proben handelt, welche nur wenig Zeit erfordern, ein Kühl-

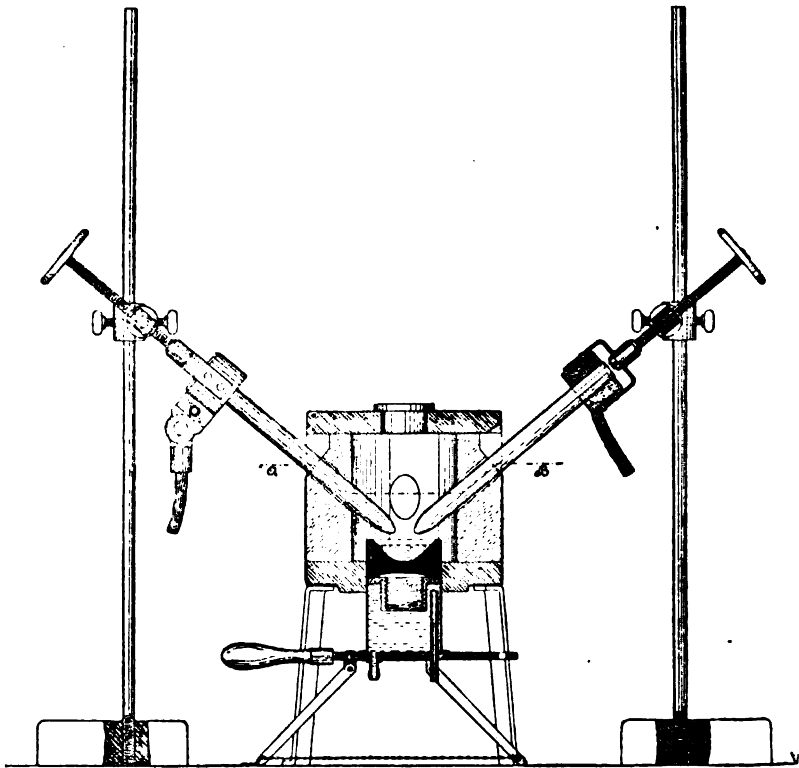


Fig. 152.

mantel nicht erforderlich; es sind daher für diesen Fall leicht zu ersetzende Formsteine mit entsprechenden Oeffnungen vorgesehen.

Bei der direkten Lichtbogenerhitzung wird die obere Elektrode, wie dies in Fig. 151 dargestellt ist, von oben in den Schmelzraum eingeführt.

Bei der indirekten Lichtbogenerhitzung treten beide Elektroden, wie dies Fig. 152 zeigt, von der Seite in den Schmelzraum ein.

In beiden Fällen erfolgt die Beschickung durch ein ebenfalls seitlich eingeführtes Kohlerohr. Eine an der vierten Seite in der Auskleidung freigelassene Oeffnung dient zur Beobachtung des Schmelzprozesses.

Um den Ofen für sämmtliche Erhitzungsarten verwendbar zu machen, war es vor allen Dingen nöthig, die Elektrodenhalter unabhängig von dem eigentlichen Ofen anzuordnen.

Als untere Elektrode benutzt man entweder einen Metall- oder einen Kohleblock, der mit einem Schraubengewinde versehen ist, um in einen kühlbaren kupfernen Halter eingesetzt werden zu können. Der Halter steht auf beweglichen Füssen, die sich leicht in jeder Höhe durch Einhaken einer Kette unten an den Füssen feststellen lassen. Durch Auslösen dieser Kette kann man aber auch leicht den Halter nebst Tiegel mit Schmelze so weit senken, dass man ihn unter dem Ofen fortziehen und die Schmelze, wenn es erwünscht sein sollte, ausgiessen kann.

Die Klemme am Halter für die obere Elektrode ist weit genug, um unmittelbar die dicksten hier in Betracht kommenden Stäbe aufzunehmen. Ausserdem sind, da man für die Lichtbogenerhitzung kleinere Elektroden nöthig hat, Einsätze vorgesehen, welche sich leicht in die weite Klemme einsetzen lassen, um die kleinen Elektroden aufzunehmen.

Deutsche Patente.

Hohner und Strom, Elektrischer Löthapparat. Nr. 96705 von 1897.

Siemens & Halske, Elektrischer Ofen. Nr. 97406 von 1897.

Bergmann, Elektrischer Ofen. Nr. 97572 von 1897.

Patten, Elektrisches Schmelzverfahren. Nr. 97608 von 1897.

v. Tunzelmann, Elektroden für Schweissen und Löthen. Nr. 97883 von 1897.

Gold, Elektrische Heizvorrichtung. Nr. 97967 von 1896.

Chem.-Elektrische Fabrik „Prometheus“, G. m. b. H. Elektrische Heizvorrichtung. Nr. 98051 von 1897.

Schindler-Jenny, Elektrischer Heizkörper. Nr. 98168 von 1897.

Fraley, Elektrische Heizvorrichtung. Nr. 98418 von 1897.

Horry, Elektrischer Ofen. Nr. 98974 von 1897.

Rathenau, Geschlossener elektrischer Schmelzofen mit einseitiger Schüttung. Nr. 99232 von 1897.

Bertolus, Schmelzverfahren. Nr. 99578 von 1897.

Gold, Elektrische Heizvorrichtung. Nr. 99641 von 1897.

Wilson, Elektrischer Ofen. Nr. 99956 von 1898.

Roberts, Ofen. Nr. 100476 von 1898.

Maxim und Graham, Ofen. Nr. 100477 von 1897.

Bourton, Ofen. Nr. 100785 von 1897.

Siemens & Halske, Elektrische Destillation. Nr. 100921 von 1898.

Mayer, Ofen. Nr. 101131 von 1898.

Aluminiumgesellschaft Neuhausen, Isolirkörper für elektrische Oefen. Nr. 101505 von 1898.

Kenevel, Spoffort und Mead, Ofen. Nr. 101608 von 1898.

Patten, Ofen. Nr. 101690 von 1897.

Société „Volta“. Ofen für die Widerstandserhitzung. Nr. 101757 von 1898.

Amerikanische Patente.

Sämmtlich von 1898.

Custer, Ofen. Nr. 596696.
Willson, Ofen. Nr. 597476.
Bradley, Ofen. Nr. 597945.
Horry, Ofen. Nr. 597880.
Hewes, Ofen. Nr. 598318.
Cruzen, Erhitzer. Nr. 598303.
Mc Elroy, Erhitzer. Nr. 598638 und 598640.
Gold, Elektrischer Erhitzer. Nr. 600417.
Holland, Elektrischer Erhitzer. Nr. 600285.
Wilson, Muma, Unger, Schneckloth, Brosius und Kuchel, Elektrischer Ofen. Nr. 601367.
Mc Elroy, Erhitzer. Nr. 601585.
Clark, Ofen. Nr. 602815.
Eldridge, Clark und Blum, Elektrische Retorte. Nr. 603058.
Gold, Erhitzer. Nr. 604384.
Reese und Armstrong, Schmelzanlage. Nr. 605451.
Hirsch, Schweissen u. Löthen. Nr. 606342.
Sill, Elektrischer Heizkörper. Nr. 606769.
Fraley, Material für elektrische Heizkörper. Nr. 606921.
Westmann, Verfahren zum Schmelzen von Eisenkies. Nr. 607497.
Mc Elroy, Elektrische Heizvorrichtungen. Nr. 608211 und 608343.
Pignotti u. a., Elektrischer Ofen. Nr. 611142.
Mc Elroy, Elektrische Heizvorrichtung. Nr. 610999.
Preston, Ofen für strengflüssige Erze. Nr. 610917.
Bresson, Ofen. Nr. 612943.
Burton, Schweissverfahren. Nr. 615136.
Burton, Temperverfahren. Nr. 614928.

Englische Patente.

Patten, Ofen. Nr. 17018 von 1897.
La Societa Italiane dei Forni Elettrici, Oefen. Nr. 14247 von 1897.
Bresson und Pacotte, Ofen. Nr. 2790 von 1897.
Porter, Erhitzer. Nr. 29835 von 1897.
Bradley, Ofen. Nr. 27888 von 1897.
Roberts, Ofen. Nr. 17609 von 1897.
Johnson, Elektrisches Löthen. Nr. 6774 von 1897.
Pennsylvania Salt Manuf. Co., Schmelzvorrichtung. Nr. 7008 von 1898.
de Tunzelmann, Kohlen für Schweissapparate. Nr. 15396 von 1897.
Memmo, Elektrischer Ofen. Nr. 14022 von 1897.
Déri, Leiter zweiter Klasse als Glühkörper. Nr. 9436 von 1898.
Jackson, Elektrischer Ofen. Nr. 10557 von 1898.
Burton, Elektrischer Ofen. Nr. 15472 von 1897.
Siemens & Halske, Elektrischer Ofen. Nr. 14438 von 1898.
Clapp, Ofen. Nr. 13332 von 1898.
Palmer & Williams, Ofen. Nr. 16029 von 1898.
Crees, Durban u. Gore, Ofen. Nr. 26680 von 1897.
Lundell, Heizvorrichtung. Nr. 13218 von 1898.
Parpart, Schweissverfahren. Nr. 30544 von 1897.
Parrilléf, Heizvorrichtung. Nr. 25388 von 1897.
Riant, Ofen. Nr. 27428 von 1897.
Bastick und Thornton, Ofen. Nr. 29009 und 29011 von 1897.

Metalloide.

Wasserstoff.

Ueber die Ergebnisse der elektrolytischen Gewinnung von Wasserstoff, die dort, wo sie eigens für diesen Zweck ausgeführt wird, natürlich stets mit der gleichzeitigen Sauerstoffgewinnung verbunden ist, gelangten einige Angaben zur Veröffentlichung, welche die Apparate von Schuckert & Co. und von Garuti betreffen.

Die von der Elektricitätsgesellschaft Schuckert & Co. ausgeführte Anlage ist nach Mittheilungen von Hammerschmidt und Hess (Chem.-Ztg. 1898, S. 123) in Hanau mit Erfolg in Betrieb. Es wird dabei Aetznatronlauge bei 60° C. elektrolysirt unter Benutzung unporöser Scheidewände; eine jede einzelne Zelle bildet mit der Elektrode ein bequem aushebbares Ganzes. Die Apparate sind für eine normale Stromstärke von 200 Ampere bei 2,7 bis 2,8 Volt gebaut. Jedes Bad fasst 50 bis 60 l Aetznatronlauge. Die Temperatur wird durch die Stromwärme auf 60° erhalten. Zur Erzeugung von 100 cbm Sauerstoff und 200 cbm Wasserstoff pro 24 Stunden sind 60 Kilowatt oder rund 90 effektive PS. erforderlich. Die Kosten betragen:

I. Anlagekosten:

Dampfmaschinenanlage, betriebsfertig montirt	Mk. 25 000
Dynamo- und Bäderanlage	„ 48 000
Gebäudeanlage ca. 240 qm	„ 12 000
	Mk. 85 000

II. Tägliche Betriebskosten:

Kohlen für den Betrieb der Dampfmaschinen	Mk.	54
Oel, Putz- und Schmiermaterial	„	9
Löhne	„	18
Reparaturen und Erneuerungen	„	6
Amortisation der Anlagekosten	„	14
10proz. Verzinsung der Anlage	„	29
100 cbm Sauerstoff und 200 cbm Wasserstoff kosten demnach	Mk.	130

Für eine geringere Erzeugung kosten bei vorhandenen Baulichkeiten und im Anschluss an eine bestehende Kraftanlage 1 cbm Sauerstoff bezw. 2 cbm Wasserstoff.

22 Pferdekraftstunden, beispielsweise zu 4 Pfg.	Mk. 0,88
Amortisation	„ 0,20
Reparaturen und Erneuerungen	„ 0,10
Wartung der Anlage ca.	„ 0,15
Kosten von 1 cbm Sauerstoff und 2 cbm Wasserstoff excl. Verzinsung	Mk. 1,33

Die elektrolytische Erzeugung von Sauerstoff und Wasserstoff ist also wohlfeiler als der Ankauf der Gase in komprimirtem Zustande.

Auch wenn es sich nur um die Erzeugung von Wasserstoff allein handelt, ist das elektrolytische Verfahren rentabel, da der elektrolytische Wasserstoff incl. 10% Verzinsung der Anlagekosten Mk. 0,65 bis 0,80 pro cbm kostet, während die Kosten seiner chemischen Herstellung betragen:

3 kg Zink à 40 Pfg.	Mk. 1,20
6 kg konz. Schwefelsäure à 15 Pfg.	„ 0,90
	Mk. 2,10

Der nur aus Eisen und Hartgummi konstruirte Schuckert'sche Apparat ist absolut betriebssicher und erfordert ausser dem täglichen Nachfüllen von Wasser bezw. mitgerissener Lauge fast gar keine Wartung und Bedienung; ferner kann jede Elektrode und die dazu gehörige Vorrichtung zum Auffangen des Gases ohne Störung des Betriebs des Apparats ausgewechselt werden.

Die gebräuchlichste Form des Garuti'schen Apparates arbeitet nach Winssingen (Chem.-Z. 1898, **22**. 609) mit 350 Ampere und 2,5 Volt und erzeugt damit in 24 Stunden 1,68 cbm Sauerstoff und 336 cbm Wasserstoff; es werden also 5,04 cbm Knallgas mit 22 000 Watt entwickelt oder 1 cbm mit 4150 Watt. Für 1 cbm Sauerstoff sind daher 12 500 Watt und für 1 cbm Wasserstoff 6250 Watt erforderlich. Bei dem von grösseren Elektricitätscentralen berechneten Preise von 1 Pfg. pro Kilowatt kostet also 1 cbm Knallgas 4,15 Pfg. und 1 cbm Sauerstoff 12,5 Pfg. Falls bei kleineren Anlagen die elektrische Kraft mittels Dampf erzeugt wird, wobei die Kosten des Kilowatt ca. 5 Pfg. betragen, erhöht sich der Preis des Knallgases auf ca. 21 Pfg., der des Sauerstoffs auf ca. 62 Pfg. pro Kubikmeter. Zur stündlichen Erzeugung von 4 cbm Sauerstoff und 8 cbm Wasserstoff sind 60 Elektrolyseure, eine Dynamomaschine von 350 Ampere und 150 Volt, sowie zwei Gasometer von 100 bezw. 200 cbm erforderlich. Die entwickelten Gase sind durchaus rein; sie können nach Belieben zusammen oder getrennt aufgefangen

werden. Im letzteren Falle beträgt der Reinheitsgrad des Sauerstoffs 97 %, der des Wasserstoffs 99 %. Der Sauerstoff lässt sich durch Durchleiten des Gases durch rothglühende Röhren leicht von den geringen Mengen des beigemengten Wasserstoffs befreien. Die durch den Garuti'schen Apparat ermöglichte leichte Gewinnung des reinen Sauerstoffs im Grossen ist besonders im Hinblick auf die technische Erzeugung von reinem Ozon von Bedeutung.

Ueber die Einrichtung des Garuti'schen Apparates vergl. d. Jahrbuch 2. 118.

Sauerstoff und Ozon.

Hervorragende Neuerungen in Ozonapparaten waren auch in diesem Jahre nicht zu verzeichnen. So bieten z. B. die Ozonröhren der Electric Rectifying & Refining Co. (Engl. Pat. Nr. 29966 von 1896) und von Böhm (Engl. Pat. Nr. 7177 von 1897) kaum etwas Neues. Grössere Aufmerksamkeit wird in letzter Zeit der Ausbildung der

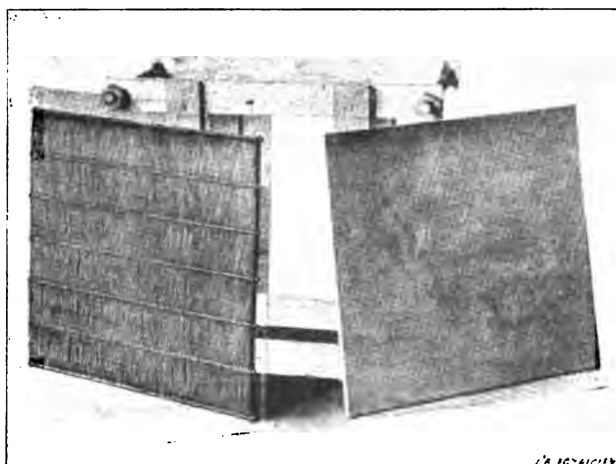


Fig. 153.

Apparate mit plattenförmigen Elektroden zugewandt. Hierher gehören z. B. die Apparattypen von Andreoli und von Yarnold. Als Elektrodenmaterial kommt bei Andreoli's Apparaten (Electrician 1898, S. 369) ausschliesslich Aluminium zur Verwendung, um jeden Verlust an Ozon durch etwaige Oxydation der Metalltheile auszuschliessen. Die Elektroden können flach oder mit Spitzen besetzt sein; die beste Anordnung besteht darin, dass man einer flachen Elektrode eine mit Spitzen besetzte Gitterplatte gegenüberstellt; man erhält dann ca. 30 % mehr Ozon, als wenn beide Elektroden flach

sind. Die einzelnen Elektroden werden durch ein dünnes Dielektrikum (am besten aus Glas) voneinander getrennt. Die Dicke der gläsernen Scheidewand und ihre Entfernung von den Elektroden müssen natürlich dem zur Verwendung kommenden Transformatorstrome entsprechend gewählt werden. Zweckmässig schaltet man sechs quadratische Plattenelektroden von je 2 Fuss Seitenlänge mit fünf gleich grossen Gitterelektroden parallel zu einander, nebst den zwischen ihnen befindlichen Glastafeln in einem hölzernen, mit einem isolirenden Anstrich versehenem Gestelle zu einem Systeme zusammen (Fig. 154). Dasselbe besitzt demnach 80 Quadratfuss aktive Elektrodenfläche. Die Gitterplatten setzen sich aus je 80 Reihen von gezahntem Aluminiumband, jede Reihe besitzt auf jeder Seite 111 Zacken, zusammen also 222 Zacken, jedes Gitter hat mithin 17 760 Zacken, im ganzen Systeme kann also gleichzeitig an 88800 Stellen die elektrostatische Entladung erfolgen. Der zur Anwendung kommende Strom braucht in Folge dessen weder stark noch sehr hoch gespannt zu sein, um doch eine grosse Menge Ozon zu erzeugen; nitrose Nebenprodukte werden dabei aber gar nicht erzeugt, ebenso findet keine bedeutende Wärmeentwicklung, welche für das gebildete Ozon schädlich werden würde, statt. Ein Elektrodensystem von obigen Dimensionen verbraucht 60 bis 65 Watt gleich 0,76 bis 0,78 Watt pro Quadratfuss Elektrodenoberfläche und liefert stündlich 7 bis 9 g Ozon bei einem primären Strome von 25 Volt und 2,45 Ampere und bei einer Spannung von 3000 Volt im Transformatorstromkreise. Wegen der verhältnissmässig geringen Spannung ist die bei sehr hohen Spannungen unvermeidliche starke Erschütterung und Erhitzung des Dielektrikums, und die damit verknüpfte Gefahr einer

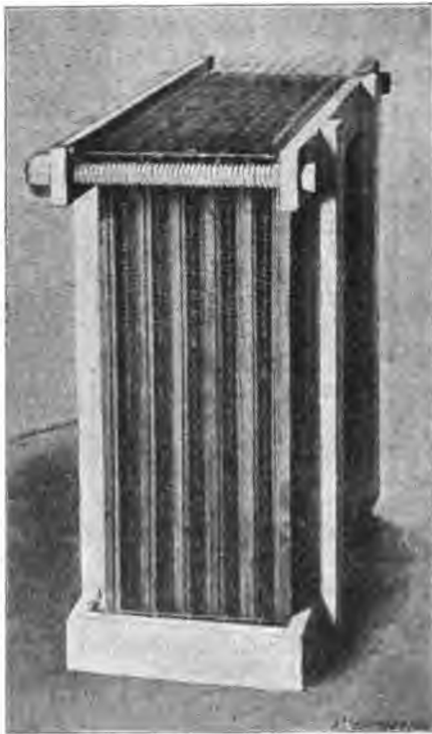


Fig. 154.

Durchbrechung desselben hier ganz ausserordentlich vermindert. — Bei grösserem Bedarf an Ozon werden mehrere der obigen Elektrodensysteme miteinander vereinigt. Eine Kombination von acht Systemen verbraucht 85 Volt und 5,88 Ampère gleich 500 Watt, und liefert mindestens 60 g Ozon pro Stunde. Die Kosten einer derartigen Einrichtung würden mutatis mutandis einschliesslich der Dynamomaschine, des Transformators, der Röhrenleitung, des Ventilators und der Messinstrumente ca. 2400 Mk., die einer Einrichtung für 10000 Watt höchstens 24000 Mk. betragen. — Es ist durchaus erforderlich, die zu ozonisirende Luft in sehr raschem Strome durch die Elektrodensysteme zu treiben; dadurch wird eine Kühlung der Elektrodenflächen erzielt, und das gebildete Ozon der schädlichen weiteren Einwirkung der Entladungen rasch entzogen. Wie dies bewerkstelligt wird, hängt natürlich von den Umständen ab. So kann man z. B. die Elektrodensysteme über Oeffnungen im Boden anbringen, durch welche die Luft in sie eingeblasen wird, oder man kann sie in Kästen mit Glaswänden oder (bei grösseren Anlagen) in gemauerte, zur Vermeidung von Ozonverlusten mit Glas oder mit glasirten Steinen ausgekleidete Kammern setzen, durch welche ein rascher Luftstrom durchgetrieben wird. In jedem Falle empfiehlt es sich, die Ozonentwickler in möglichster Nähe der Verbrauchsstelle aufzustellen. Die Apparate können kontinuirlich arbeiten und bedürfen fast gar keiner Beaufsichtigung und Wartung.

In Yarnolds Apparate (U. S. A. Pat. Nr. 580244) sind 16 dünne Metallbleche K zwischen je zwei wellenförmig gerippte Glasplatten $J_2 J_3$ eingekittet und nach Art des Foucault'schen Kondensators in dem isolirenden Kasten D hinter einander vertikal angeordnet. Die geradzahligen Platten J und die ungeradzahligen Platten J_1 sind durch Metallstreifen K_1 und Schrauben $L_5 L_6 L_7$ mit zwei Metallstäben L_4 verbunden, die mit einer isolierenden Schicht L und L_1 überzogen sind und an dem einen Ende die Klemmen L_4 für die Stromzuführung tragen. Als Stromquelle dient ein Transformator von hoher Spannung und grosser Frequenz. Durch ausgezackte Glasstreifen $D_1 D_3 M M_1$ am Boden und an den Seiten der Zelle wird die Berührung der einzelnen Glasplatten vermieden. Im Deckel D_4 der Zelle sind kleine Fenster D_5 angebracht, um den Eintritt der violetten Lichtstrahlen zu beobachten und danach den Strom zu reguliren. Der Deckel ruht seitlich auf den an der Zellenwand angeschraubten Latten D_2. Die wellenförmige Oberfläche der Glasplatten hat den Zweck, in dem durchströmenden Gas, das in der Richtung der Pfeile zwischen den Platten cirkulirt, wirbel-

förmige Bewegungen hervorzurufen, um einen möglichst hohen Prozentsatz an Ozon durch Diffusion zu gewinnen. Die bei Anwendung von Luft auftretenden Stickstoffoxyde werden durch feuchte Bimssteinstücke absorbirt. (Fig. 155 u. 156.)

Irving behauptet in dem amerikanischen Patente Nr. 596 936 vom 4. Januar 1898, dass bei der Elektrolyse von Metallsalzen mit

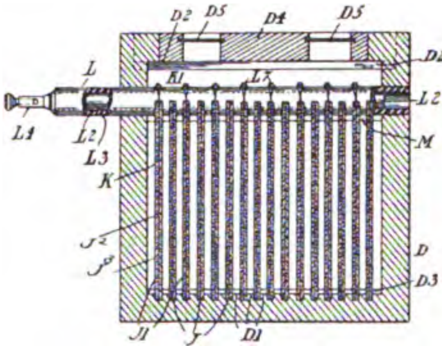


Fig. 155.

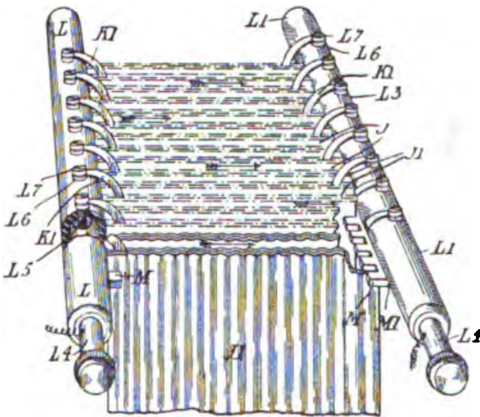
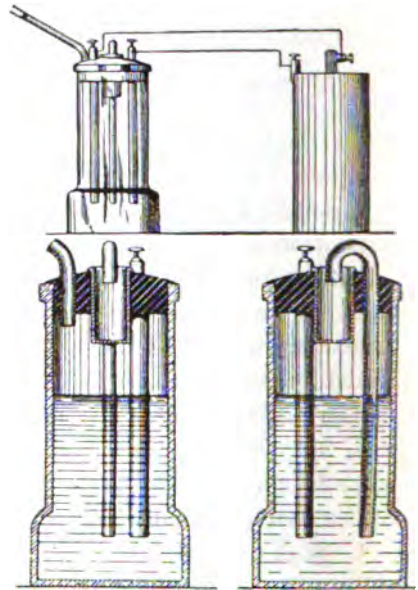


Fig. 156.



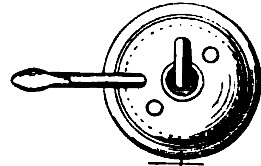


Fig. 157.

unlöslichen Elektroden und solchem Metalle, welches sich leicht in festem Zustande an der Kathode abscheidet, an der Anode sich Ozon entwickle.

Sein Apparat besteht aus einer Zelle aus Glas mit einem Kautschuk- oder ähnlichen Deckel aus nichtleitender Substanz, durch welchen die Elektroden, Bleistäbe, in den Elektrolyten, eine Lösung von Kupfersulfat, eingeführt sind. Während so ein schwacher Strom durch den Elektrolyten geschickt wird, soll sich am negativen Pol Kupfer abscheiden, am positiven Ozon entwickeln. Letzteres soll

den Vorzug besitzen, dass es absolut frei von Stickstoffoxyden ist, sich also ganz besonders zur direkten Inhalation eignen. (Fig. 157).

Wenn Irving unter den angegebenen Versuchsbedingungen Ozon nachgewiesen hat, so ist es nach unseren Beobachtungen sehr zweifelhaft, dass der Gesammtsauerstoff als Ozon auftrat. Jedenfalls sind die Bedingungen, unter denen sich wirklich Ozon und nicht nur schwach ozonhaltiger Sauerstoff entwickelt, durchaus noch nicht festgestellt.

Schwefel.

Die von Gross (Elektrochem. Ztschr. 4. 1) aufgestellten Behauptungen der Zerlegbarkeit des Schwefels wurden von Alexander (Z. f. Elektrochemie 1898, Bd. 5. S. 93) widerlegt.

Phosphor.

Das Verfahren von Bradley und Jacobs, welches den Gegenstand des englischen Patentes Nr. 10290 von 1898 bildet, betrifft die bekannte Zersetzbarkeit der Phosphate und Phosphide der Erdalkalimetalle durch so viel überflüssigen Kohlenstoff, dass die Phosphate zu Phosphiden reduzirt und die Metalle in Karbide übergeführt werden (vergl. Jahrbuch 4. 265).

Harding's Verfahren der Phosphordarstellung ist eine Erfindung! U. S. A. Pat. Nr. 602747.

Kohlenstoff.

Graphit aus Koks gewinnt Wing nach dem amerikanischen Patente Nr. 598549 vom 8. Febr. 1898 in einem Ofen nachstehender Einrichtung.

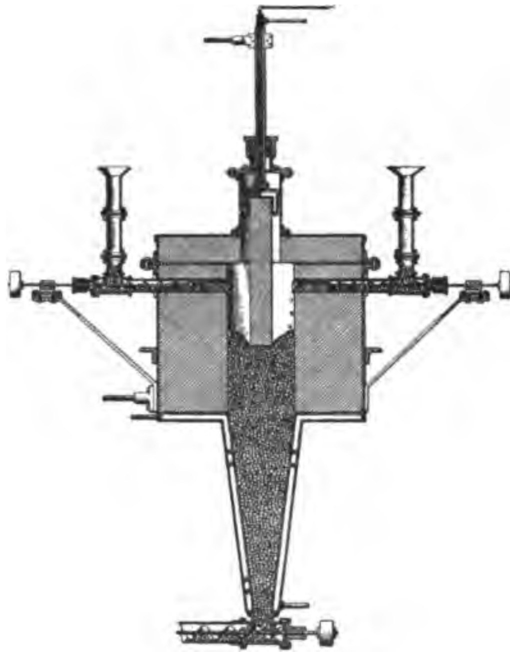


Fig. 158.

Ein kleiner, durch Lichtbogen erhitzter Schachtofen enthält seitliche Beschickungsvorrichtungen, welche den Koks in Form groben Pulvers zuführen. Die bereits durch die Hitze des elek-

trischen Lichtbogens in Graphit übergeführten Koks bilden den einen Pol, der von oben eingeführte Kohlenstab den anderen Pol. Durch einen langen Trichter wird der fertige Graphit unten am Boden ausgetragen. Der obere Elektrodenhalter und der Entleerungstrichter sind kühlbar. Da dieser Ofen wie alle übrigen Lichtbogenöfen an dem Uebelstande leidet, dass die Erhitzung nur auf einen verhältnissmässig kleinen Punkt beschränkt ist, so entsteht naturgemäss kein absolut gleichmässiges Produkt. (Fig. 158.)

Der Erfinder wählt daher den übrigens zweifelhaften Ausweg, das Glühprodukt mit Oxydationsmitteln zu behandeln, wodurch der nicht in Graphit übergegangene Kohlenstoff gelöst wird, während der wirklich graphitirte Kohlenstoff unangegriffen bleibt.

Ein einfaches Mittel, die Entstehung eines ungleichmässigen Mischproduktes zu verhüten, besteht darin, das Verfahren und den Apparat von Wing nicht anzuwenden.

Silicium.

De Chalmots amerikanisches Patent Nr. 602632 stützt sich auf die von ihm beobachtete, in Bd. 4 dieses Jahrbuches, S. 337 schon von uns berichtete Zersetzbarkeit des Kupfersilicides durch Schwefel bei mässigen Temperaturen. Reduzirt man SiO_2 oder Silikate bei Anwesenheit von Kupfer, so bildet sich eine krystallinische Verbindung von freiem Cu, freiem, krystallisirtem Si und von einem Kupfersilicid der Formel Cu_2Si.

Die fein gepulverte Verbindung wird mit einer auf den Cu-Gehalt berechneten Menge gepulverten Schwefels gemischt und auf 250 bis 300° C. erhitzt. Bei dieser Temperatur vereinigt sich der Schwefel mit dem Kupfer, und der grösste Theil des mit demselben verbunden gewesenen Siliciums scheidet sich in Form eines schwarzbraunen, amorphen Pulvers ab. Bei Anwendung von zu wenig Schwefel bleibt ein Theil des Cu noch an Si gebunden; nimmt man zu viel, so bildet sich in geringer Menge eine Schwefel-Siliciumverbindung. Man kann den Schwefel der Cu-Si-Legirung sowohl in dem Verhältnisse zusetzen, dass sich Cu_2S bildet, als auch, dass CuS entsteht. In letzterem Falle tritt, wie auch bei Anwendung höherer Temperaturen, stets ein geringer Prozentsatz von Schwefelsilicium auf. Bei einer Reihe von Versuchen hat der Erfinder nach seinem Verfahren genau die theoretische Menge Si erhalten. Er behandelt das Gemenge von Schwefelkupfer und freiem Silicium mit verdünnter NO_3H, die die Cu- und Si-Verbindungen unter Bildung von H_2S löst. Unveränderter Schwefel wird durch Schütteln des

Rückstandes mit CS_2, und SiO_2 durch Digeriren mit HFl entfernt. Der dann bleibende Rückstand ist ein Gemenge von amorphem und von krystallinischem, in der Legirung schon enthaltenem Silicium.

Deutsche Patente.

Bergmann, Verfahren zur Darstellung von Graphit. Nr. 96427 von 1897.

Coehn, elektrolytische Herstellung leitender Niederschläge von Kohlenstoff. Nr. 98008 von 1896.

Amerikanische Patente.

Sämmtlich von 1898.

Wing, Herstellung von Graphit. Nr. 598549.

Otto, Ozonapparat. Nr. 599455.

de Chalmot, Verfahren zur Herstellung von amorphem Silicium. Nr. 602632.

Harding, Phosphor. Nr. 602747.

Ramage, Ozonisirapparat. Nr. 614500.

Englische Patente.

Böhm, Ozon. Nr. 7177 von 1897.

Otto, Ozon. Nr. 11010 von 1897.

Bradley & Jacobs, Phosphordarstellung. Nr. 10290 von 1898.

Lacroix, Ozon. Nr. 3172 von 1898.

Metalle.

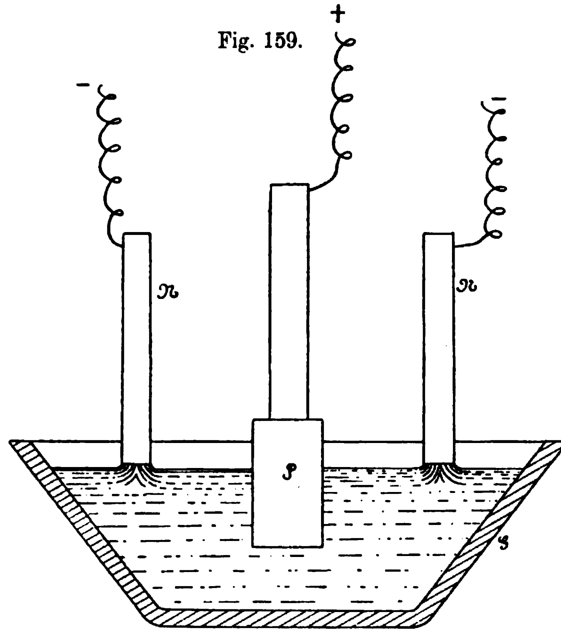
Alkalimetalle.

In theilweiser Uebereinstimmung mit dem Verfahren der Aluminiumindustrie-Aktiengesellschaft, über welches wir Bd. 4. S. 268 berichteten, ist das in dem D. R. P. Nr. 96672 beschriebene Verfahren von Rathenau und Suter. Wir brauchen daher nur auf den Theil dieser Patentschrift einzugehen, welcher einige von den früher beschriebenen abweichende Apparatformen behandelt.

Fig. 159 giebt einen schematischen Querschnitt der Anordnung. Das Gefäss *G* von beliebiger Form enthält das zu zersetzende geschmolzene Alkali. In dieses taucht die positive Elektrode *P*, aus Kohle, Eisen oder anderem geeigneten Material bestehend, ein, während in genügendem Abstande von ihr sowie von den Gefässwänden die umgebenden Berührungselektroden angeordnet sind. Die Verwendung von Diaphragmen oder Scheidewänden ist bei dieser Elektrodenkonstruktion nicht erforderlich, da das Metall an der Oberfläche entsteht und, wie bereits erwähnt, mit dem an der positiven Elektrode entwickelten Sauerstoff oder Halogen nicht in Berührung kommt.

Die Erfinder haben gefunden, dass durch geeignete Bemessung ein etwaiges Glühen der Berührungsstellen und die dadurch sich ergebenden nachtheiligen Folgen vermieden werden, und dass es sich empfiehlt, die Berührungsflächen nicht stärker zu belasten, als etwa 10 Ampère auf 1 qcm. Man kann, von diesem System ausgehend, den Berührungselektroden mannigfache Gestalt geben, z. B.

Fig. 159.



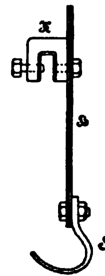


Fig. 160.

die in Fig. 160 dargestellte, welche sich für die Gewinnung von Natrium gut eignet. Dieselbe besteht aus einem Schuh S, der aus Schmiedeeisen gefertigt und nach unten schwach konvex gearbeitet ist. Derselbe ist an einem federnd elastischen Kupferband B befestigt, welches gestattet, die Elektrode seitlich abzubiegen und so von der Oberfläche des Flusses abzuheben. Nach oben ist das Band mit einer Klemmvorrichtung K versehen, durch welche es ver-

schiebbar an die gemeinschaftliche Sammelschiene angeschlossen werden kann.

Eine sehr geschickte Apparatkonstruktion zum Schmelzen und Elektrolysiren von Alkalichloriden zum Zwecke der Metallgewinnung rührt von Danckwardt her (U. S. A. P. Nr. 607506). In derselben ist für die der Abnutzung am meisten ausgesetzten Ofentheile in ausgedehntem Maasse von kühlbaren Metallwänden Anwendung gemacht. Die für den Rahmen unseres Jahrbuches zu umfangreiche Beschreibung des Patentes findet sich in deutschem Auszuge in der Zeitschr. f. Elektrochemie 1898, Bd. V, S. 237.

Für die Herstellung von Blei-Alkalilegirungen hat Acker einen Apparat vorgeschlagen (Engl. Pat. Nr. 6637 von 1898), welchem ein recht gutes Arbeitsprinzip zu Grunde liegt, für dessen dauerndes Dichthalten aber doch einige Aenderungen erforderlich sein würden. Für Ofen aus Magnesitstein, in den ein Cylinder *G* aus gleichem Material eingesetzt ist, wird oben durch einen gemauerten, verschiedentlich durchlöcherten Deckel verschlossen. Auf diesen wird eine hohe Schicht von Kochsalz *W* geladen, das durch Oeffnungen *V*. in den äusseren Raum *I* des Ofens eingefüllt wird; ausserdem führen durch den Deckel die Anoden *R*. Durch ein Rohr *O*, das in den Boden des Ofens eingesetzt ist, führt eine Welle *N*, welche an ihrem oberen Ende die Glocke *4* trägt. Letztere ist an ihrem unteren Rande mit Schraubenflügeln *M* versehen. Lager und Riemscheibe der Welle befinden sich ausserhalb des Ofens. Die Stromzuführung wird durch den Schleifkontakt *Z* vermittelt. Um den Ofen in Thätigkeit zu setzen, wird von aussen in das Rohr *S* geschmolzenes Blei zugegeben, bis die innere Platte *L* bedeckt und der innere Cylinde *G* daher verschlossen ist. Dann wird der Strom angedreht, die Anoden in das flüssige Metall gesenkt und eine davon zwecks Bildung eines Flammenboges zurückgezogen. In diesem Augenblick füllt man schnell das Salz ein, das durch den Bogen zum Schmelzen gebracht

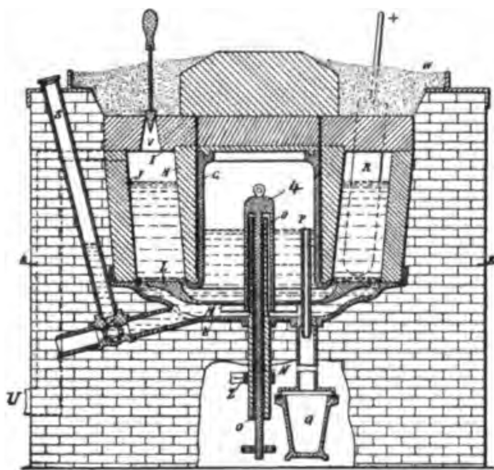


Fig. 161.

wird und als Leiter wirkt. Die Schmelze vertheilt sich rings um den äusseren Cylinder *I*, wo auch die übrigen Anoden emporgehoben werden. Durch den Strom wird das Salz in Chlor, das durch die Röhre *U* abgeleitet wird, und in Natrium, das mit dem geschmolzenen Blei zu einer Legirung zusammentritt, geschieden.

Durch langsame, stetige Bewegung der Achse *N* und der Schraubenflügel *M* wird das schwerere Blei in den Raum zwischen der Pfanne *L* und dem Cylinder *G* gezogen und wird hier in Berührung mit dem geschmolzenen Kochsalz zur Elektrode, während die leichtere Legirung emporsteigt und den Cylinder *G* anfüllt. In bestimmten Zwischenräumen wird zum Ersatz des zersetzten Kochsalzes neues Salz zugegeben; das fortwährend leichter werdende Metallgemisch steigt in *G* bis zu einer Höhe der äusseren Salzmasse entsprechenden Höhe und fliesst hier durch den Ueberlauf *P* in einen Behälter *Q* ab. Von Zeit zu Zeit wird durch *S* zerkleinertes oder geschmolzenes Blei nachgefüllt; bei der Nähe der Schmelze wird das Metall schon vor dem Eintritt in den Ofen flüssig. Da die Speisung von unten erfolgt, bleiben die Verunreinigungen des Bleies (Oxyde u. s. w.) in *S* zurück. Die Salzschicht *W* nimmt eine beträchtliche Menge der frei werdenden Wärme auf, welche ausserdem die im Salz enthaltene Feuchtigkeit vertreibt.

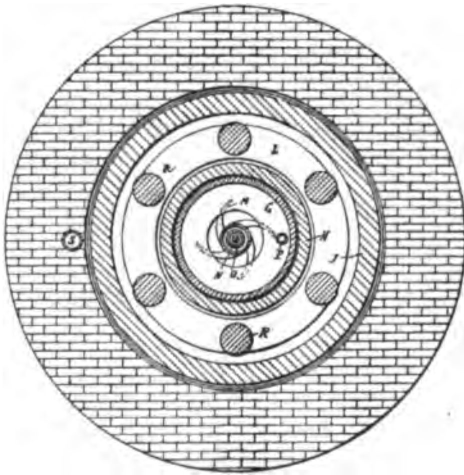


Fig. 162.

Die Homogenität der Legirung hängt sehr ab von der Gleichmässigkeit, mit der Blei und Kochsalz in den Ofen eingefüllt werden.

Erdalkalimetalle.

Calcium.

Moissan (Comptes Rendus 1898, Bd. 126, S. 1753) hat zwei neue Wege der Herstellung von Calcium angegeben: Der eine stützt sich auf die Eigenschaft des Calciums, sich in geschmolzenem, auf Rothgluth erhitztem Natrium aufzulösen und darin auszukrystallisiren.

Man erhitzt ein Gemenge von fünf Theilen wasserfreiem Jodcalcium mit zwei Theilen Natrium (in nussgrossen Stücken) längere Zeit in einem bedeckten Eisentiegel auf Rothgluth; nach dem Erkalten wird die obere metallische Schicht zerkleinert und dann wiederholt mit absolutem Alkohol behandelt, bis derselbe nichts mehr aufnimmt; den Rückstand wäscht man mit trockenem Aether und trocknet ihn bei gewöhnlicher Temperatur in einem Kohlendioxyd- oder Wasserstoffstrome. Bei allen Operationen ist die Luft und besonders die Feuchtigkeit möglichst auszuschliessen, da das erhaltene silberweisse, glänzende Krystallpulver sich in deren Anwesenheit wegen seiner feineren Vertheilung mit grosser Leichtigkeit oxydirt. Die Ausbeute beträgt 50 % der Theorie. — Weiter lässt sich das reine Metall auch durch Elektrolyse von geschmolzenem Jodcalcium bei dunkler Rothgluth unter Benutzung einer Nickelkathode und einer von einem porösen Gefässe umgebenen Graphitanode darstellen. Das geschmolzene Salz leitet den Strom sehr gut. Die Temperatur wird durch den Strom beim Schmelzpunkte des Jodcalciums erhalten, wodurch auch ein rasches Entweichen der entwickelten Joddämpfe bewirkt wird. Das Metall erhält man so ebenfalls weiss in kleinen Kryställchen oder Kugeln. Das Studium dieses Prozesses wird noch fortgesetzt. Das nach beiden Methoden dargestellte Metall besitzt eine Reinheit von 99 %.

Beryllium.

Unserem kurzen Berichte über ein Patent von Liebmann (D. R. P. Nr. 94507) im vorigen Bande dieses Jahrbuches (S. 270) können wir zunächst aus einer Arbeit von Lebeau (Comptes Rendus 1897, Bd. 125, S. 1172) noch näheren Aufschluss über die Reindarstellung des Berylliumkupfers erhalten.

Erhitzt man nach Lebeau ein Gemisch von Beryllium, Kupferoxyd und Reduktionskohle 5 Minuten mit einem Strome von 900 Ampère und 45 Volt, so resultirt eine spröde, metallische Schmelze von rosenrothem Bruch, welche aus einem Gemenge einer schon in der Hitze eines Perrot-Ofens schmelzenden blassgelben bis silberweissen Legirung und einem rothen krystallinischen Doppeloxyd des Berylliums und Kupfers besteht. Die Bildung des letzteren kann durch Anwesenheit eines grossen Ueberschusses an Kohle und längeres Erhitzen vermieden werden; dann wird aber ein grosser Theil des Berylliums karburirt und das meiste Kupfer verflüchtigt. Man trennt daher besser das Doppeloxyd durch Umschmelzen des Rohprodukts im Perrot-Ofen von der Legirung. Die letztere enthält 5 bis 10 %

Beryllium und ist je nachdem gelb bis beinahe weiss. Die gelbe 5 prozentige Legirung lässt sich feilen, poliren, in der Hitze und in der Kälte hämmern, ist luftbeständig und liefert beim Zusammenschmelzen mit mehr Kupfer leicht schwächere Legirungen. Von den letzteren ist die mit 1,32 % Beryllium goldgelb.

Auf elektrolytischem Wege erhielt Lebeau (Comptes Rendus 1898, Bd. 126, S. 744) das Beryllium bei Benutzung von Beryllium-Alkalifluoriden. Die Doppelsalze werden zweckmässig in einem Nickeltiegel, welcher als Kathode dient, geschmolzen und dann ohne weitere äussere Wärmezufuhr einem Strome von 6 bis 7 Ampère und 35 bis 40 Volt ausgesetzt, wobei man einen Stab aus graphitischer Kohle als Anode benutzt. Das Metall schlägt sich in krystallinischer Form und leicht ablösbar völlig rein auf der Kathode nieder. Arbeitet man im Kohletiegel und benutzt ein anderes Metall als Kathode, so erhält man direkt die betreffenden Berylliumlegirungen, z. B. die früher beschriebenen Berylliumbronzen.

Bci weiteren Versuchen in dieser Richtung gelangte Lebeau dann noch zu folgenden Wegen der Verarbeitung von Beryll (Comptes Rendus 1898, Bd.,126, S. 1203). Bei genügend langem Erhitzen des Minerals im Kohletiegel des elektrischen Ofens mit einem Strome von 950 Ampère und 45 Volt verliert das Mineral den grössten Theil der Kieselsäure durch Verflüchtigung und verwandelt sich in ein Gemenge von Aluminiumcarbid und von Berylliumcarbid sowie von Ferrosilicium und Siliciumcarbid, aus welchem verdünnte Säuren das Aluminium und Beryllium, verdünnte Flusssäure nur das letztere Metall auszieht. — Bei einstündigem Erhitzen eines innigen Gemenges von 100 kg Beryll mit 50 kg gutem Kokspulver mit einem Strome von 1500 Ampère bilden sich zwei Schichten, von welchen die obere, aus wechselnden Mengen Kieselsäure, Thonerde und Beryllerde bestehend, von Säuren nicht angegriffen wird, also sich nicht zur weiteren Verarbeitung eignet. Die untere Schicht besteht dagegen grösstentheils aus krystallisirtem Silicium, welches sich durch Behandeln mit Flusssäure und dann mit Schwefelsäure fast rein erhalten lässt. Es bietet dies einen Weg zur industriellen Herstellung von Silicium durch Reduktion natürlicher Silikate mittels Kohle im elektrischen Ofen. — Als vorzügliches Reduktionsmittel erwies sich Calciumcarbid. Bei anderthalbstündigem Erhitzen eines Gemenges gleicher Theile feingepulverten Berylls und grobgepulverten Carbids mittels eines Stromes von 1500 Ampère wurde eine gleichmässig geschmolzene, hauptsächlich aus einem Gemenge von Aluminiumcarbid und Berylliumcarbid bestehende, graugrünliche Masse erhalten.

Dieselbe zerfällt beim Liegen an feuchter Luft von selbst in Folge der Oxydation der Carbide zu einem aus den betreffenden Hydroxyden bestehenden Pulver, aus welchem man ohne Mühe durch Behandlung mit Flusssäure oder Schwefelsäure 90 bis 95 % des im Beryll enthaltenen Berylliums ausziehen kann.

Beim Studium der Berylliumfluoride stellte Lebeau (Comptes Rendus 1898, Bd. 126, S. 418) fest, dass der von Berzelius durch Auflösen von Berylliumhydrat in Flusssäure, Eindampfen und Erhitzen des Rückstandes an der Luft erhaltene und als Berylliumfluorid beschriebene Körper ein Berylliumoxyfluorid ist von der Zusammensetzung $5BeF_2 \cdot 2BeO$, welche auch bei Rothgluth konstant bleibt. Das wasserfreie Berylliumfluorid BeF_2 lässt sich also auf diesem Wege nicht darstellen, wohl aber durch Erhitzen des obigen Oxyfluorids in einem Fluorwasserstoffstrome oder durch Erhitzen des zuerst von Marignac erwähnten Berylliumfluorid-Ammonfluoriddoppelsalzes $BeF_2 \cdot 2NH_4F$ im Kohlendioxydstrome erhalten, und ist mit dem aus Berylliumcarbid durch Fluor oder Fluorwasserstoff erhältlichen Fluorid indentisch. Es bildet eine glasige, durchscheinende Masse von der Dichte 2,1 bei 15°, die beim Erhitzen erweicht und gegen 800° leichtflüssig wird; bei der letzteren Temperatur sublimirt es zu kleinen Kryställchen. Es ist stark hygroskopisch, löst sich leicht in Wasser und in heissem Alkohol, wird von Sauerstoff beim Erhitzen in das Oxyfluorid, von Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt. Von den Alkalimetallen, sowie von Magnesium — nicht aber von Aluminium — wird es unter Abscheidung von Beryllium zerlegt.

Liebmann kommt dann auf Grund seiner Beobachtungen, dass geschmolzene Fluoride die Silikate des Berylliums soweit aufschliessen, dass das Beryllium nun reduzirbar wird, zu folgender Arbeitsweise (D. R. P. Nr. 101326):

Sauerstoffhaltige Berylliummineralien werden mit einer bestimmten Menge Fluorcalcium (Flussspath) in pulverförmigem Zustande gut vermischt, vortheilhaft unter Zugabe von als Flussmittel wirkenden Halogenverbindungen der Alkalien bezw. der alkalischen Erden, der Wirkung der feuerflüssigen Elektrolyse ausgesetzt.

Als Elektrodenmaterial wählt man Kohle, doch ist es unter Umständen vortheilhaft, Metalle (Kupfer, Eisen u. s. w. oder Beryllium selbst) zu verwenden.

In dem feuerflüssigen Elektrolyt löst das Fluorcalcium die Kieselsäure aus den Berylliummineralien und bildet Kalk bezw. Kalk-

Thonerdesilikate neben intermediär entstehendem Kieselfluorcalcium, das sich sofort weiter zersetzt, nach nachstehender Formel:

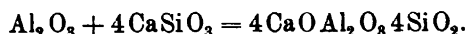
$$Al_2O_3\,3BeO\,6SiO_2 + 6CaFl_2 = Al_2O_3\,3BeO + 4CaSiO_3 + 2CaSiFl_6$$

und



$$2CaSiFl_6 = 2CaFl_2 + 2SiFl_4.$$

Die von ihrer Kieselsäure befreite Beryllerde wird hierauf durch den elektrischen Strom weiter gespalten, und das frei gewordene Beryllium setzt sich auf der Kathode ab, von welcher es später abgenommen bezw. abgestochen wird, während die Thonerde mit dem Kalksilikat eine Art leicht schmelzenden Kalkfeldspathes bildet nach der Formel:



$$Al_2O_3 + 4CaSiO_3 = 4CaO\,Al_2O_3\,4SiO_2.$$

Ein anderer Weg, der ebenfalls zu einem Resultat führt, ist der folgende:

Man setzt ein Gemisch von sauerstoffhaltigen Berylliummineralien mit Fluorverbindungen unter Zusatz von so viel Kohle (oder anderen Reduktionsmitteln), als nöthig ist, um allen Sauerstoff an das Reduktionsmittel zu binden, der Wirkung der Weissgluth bezw. der durch den elektrischen Strom erzeugten Hitze aus.

Vortheilhaft setzt man dem Gemische noch Halogenverbindungen der Alkalien bezw. der alkalischen Erden zu.

Alles Silicium der Kieselsäure geht als Siliciumfluorid ($SiFl_4$) weg, der Sauerstoff der Kieselsäure sowohl, wie der der Beryllerde entweicht an Kohlenstoff gebunden, während das Beryllium in metallischem Zustande bezw. als Carbid zusammenschmilzt.

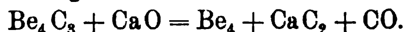
Aehnlich wie auf die Kieselsäure wirken die Fluorverbindungen auf die Thonerde, indem sie Oxyfluoride bilden. In Folge desssen finden die beschriebenen Verfahren auch auf diejenigen Berylliummineralien Anwendung, welche, wie das Chrysoberyll, anstatt des Siliciums Thonerde enthalten.

Selbstredend kann man an Stelle des Fluorcalciums auch andere Fluorverbindungen verwenden.

Bei der Verwendung von Kohle als Reduktionsmittel bildet sich in erster Linie Berylliumcarbid. Dieses wird in der Weise umgesetzt, dass man entweder reine Beryllerde oder Kalk zutreten lässt.

Die Beryllerde giebt dabei ihren Sauerstoff an die Kohle des Carbids ab und setzt so das Metall in Freiheit.

Bei Zusatz von Kalk entsteht neben Kohlenoxydgas noch Calciumcarbid nach folgender Formel:



$$Be_4C_3 + CaO = Be_4 + CaC_2 + CO.$$

Erdmetalle.

Aluminium.

Der Schleier des Geheimnisses, welcher bisher über der Arbeitsweise der wirklich in grossem Maassstabe arbeitenden Fabriken lag, beginnt sich immer mehr zu lüften. So berichtet Wallace der Society of Chemical Industry (Journ. of the S. of Chem. Ind. 1898, S. 308) über die Fabrikation zu Foyers, Ristori über die Verarbeitung des in Foyers erschmolzenen Aluminiums auf den Werken der British Aluminium Company zu Milton (Engineering 1898, Bd. 66, S. 154). Beide Veröffentlichungen enthalten sehr bemerkenswerthe Angaben.

Der British Aluminium Company sind in den Distrikte um Foyers die Wasserrechte über einen Landstrich von mehr als 100 englischen Quadratmeilen Bodenfläche übertragen. Die Anlagen befinden sich an der Südostseite von Ness-See am Caladonischen Kanal, und zwar so günstig, dass Seeschiffe beträchtlicher Grösse bis unmittelbar an die Werft der Gesellschaft kommen können. Der grössere Theil des Landes liegt auf Höhen von 600 bis über 2000 Fuss oberhalb des Ness-Sees, und zwar parallel zu dem See etwa drei Meilen in das Land hinein, in einer Höhe von etwa 700 Fuss läuft ein langes Thal, enthaltend den Garth- und den Faraline-See. Die Gewässer von diesen, ebenso von anderen kleineren Seen und verschiedenen Flüssen laufen alle in einen grossen See zusammen, welcher die Wasserfälle von Foyers bildet, und da der jährliche Regenfall besonders auf dem hochliegenden Lande ungemein gross ist, so ist die verfügbare Kraft eine entsprechende. Der ursprüngliche Plan, die grossen natürlichen Vortheile dieses Distriktes nutzbar zu machen, ist inzwischen fast vollständig zur Ausführung gelangt. Die Aufgabe bestand darin, die Wasser aufzufangen, bevor sie die oberen Fälle erreichten, etwa dreiviertel Meilen vom Ness-See entfernt einen Tunnel durch den massiven Felsen zu bohren, um dann Wasser in beträchtlicher Höhe an die Seite des Höhenzuges zu bringen, welcher sich nach der Küste des Ness-Sees hinzieht, und sie hier in die Turbinen zu führen, welche auf einem tiefer liegenden Niveau des sich hier beträchtlich ausdehnenden Landes angeordnet sind. Um aber nicht durch die wechselnden Wassermengen gestört zu werden, wurde in dem erwähnten hochliegenden Thale ein Wasserreservoir von beträchtlicher Ausdehnung angelegt. Ein aus Mauerwerk aufgeführter Damm wurde am südlichen Ende vom Garth-See quer durch dieses Thal geführt, so dass ein Wasserreservoir von 4000000000 Gallonen Inhalt entstand. Das so hergestellte Reservoir, durch welches die

beiden obengenannten Seen zu einem einzigen vereint wurden, hat eine Länge non etwa fünf Meilen und eine Breite von dreiviertel Meilen. Es sind ausserdem Vorkehrungen getroffen, dass die hier aufgespeicherten Wasser auf jeder beliebigen Höhe zwischen dem obersten und dem tiefsten Nieveau gefasst werden können. Die Arbeiten zu dieser ungeheuren Wasserkraftanlage wurden im Jahre 1895 begonnen und nach zwölf Monaten war der Tunnel beendigt. Das Wasser wurde in sechs Rohrleitungen der Turbinenanlage zugeführt. Der zuvor erwähnte Damm wurde allerdings erst etwa um Weihnachten 1897 vollendet, so dass bis dahin an eine regelmässige Arbeit nicht gedacht werden konnte. Es war daher im vergangenen Jahre die Turbinenanlage noch nicht voll im Betriebe. Gegenwärtig besitzt die Fabrik fünf grosse Turbinen und ebensoviele Dynamos, jede von etwa 700 elektrischen Pferdekräften. Die Dynamos sind mit den Turbinen durch vertikale Wellen gekuppelt; sie machen etwa 150 Umdrehungen in der Minute. Die Dynamos liefern einen Gleichstrom von etwas über 8000 Ampère.

Für Beleuchtung, Kraftübertragung und dergleichen sind noch zwei kleine Turbinen, ebenfalls direkt mit Dynamos gekuppelt, vorhanden.

Nach Einsetzung reichlicher Kosten für Unterhaltung, Abschreibung der Maschinen- und Wasserkraftanlagen, soll diese Anlage die elektrische Energie etwa zum dritten Theile desjenigen Preises erzeugen, welcher bei Benutzung von Kohle und Dampf einzusetzen sein würde.

Die bisherige Verwendung des erzeugten Stromes beschränkte sich auf die Herstellung von Aluminium und Calciumcarbid.

Auf die Geschichte des Aluminiums, welche der Vortragende zunächst giebt, brauchen wir hier nicht einzugehen. Neues ist in dem Vortrage nicht enthalten. Wir bestätigen die Angaben, dass die Ausscheidung des Aluminiums aus wässerigen Lösungen durch Elektrolyse praktisch unmöglich sei, eine Thatsache, die ja ebenfalls schon allgemein anerkannt wird. Auf die gegenwärtige Arbeitsweise eingehend, führt der Vortragende noch aus, dass nur drei Aluminiumverbindungen praktisch für die Herstellung des Metalles in Betracht kommen: das Oxyd, das Chlorid und das Fluorid. Das Aluminiumsulfid ist trotz der Bemühungen Bucherers und Blackmores durchaus nicht leicht herzustellen. Es kommt also vorläufig für die Aluminiumgewinnung gar nicht in Betracht. Die Fluoride und Chloride kommen heute nur noch als Flussmittel in Betracht. Theoretisch erfordert die Zerlegung des Aluminiumchlorides 4 Volt,

während das Oxyd nur 2,8 Volt verlangt. Das Oxyd allein ist aber praktisch unschmelzbar, deswegen muss es in anderen geschmolzenen Salzen gelöst werden, und haben sich zu diesem Zwecke die Fluoride, und zwar unter diesen der Kryolith, am besten bewährt.

Nach den Angaben des Vortragenden besteht die Zersetzungszelle der British Aluminium Company aus einem mit Kohlenplatten ausgelegten eisernen Kasten, welcher als Kathode fungirt. Als Anode dient ein Bündel Kohlenstäbe, welches man darin bis in die Nähe des Tiegelbodens herunter lassen kann. Das Bad selbst besteht aus geschmolzenem Kryolith, welchem in dem Maasse, wie sich das Aluminium ausscheidet, Aluminiumoxyd zusgesetzt wird. Die Temperatur des Bades schwankt zwischen 750° und 850° C. Bei einer Stromdichte von 7000 Ampère per Quadratmeter soll eine Spannung von 3 bis 5 Volt gebraucht werden.

Die praktische Ausbeute beträgt etwa ein englisches Pfund per 12 el. P. S.-Stunden.

Für den Bezug des Rohmaterials, als welches man Oxyd benutzt, liegen die Britischen Aluminium-Werke ausserordentlich günstig.

Die Gesellschaft besitzt Bauxitbergwerke zu Glenravel, ganz in der Nähe der Belfast and Northern Counties-Bahn, ungefähr nur 35 englische Meilen von den Thonerdewerken zu Larne Harbour, von wo aus die reine Thonerde durch Wassertransport nach Foyers gelangt. Die Verarbeitung des Bauxites auf den Werken in Larne Harbour ist in der Zeitschrift f. Elektrochemie schon eingehend beschrieben.

Mit Rücksicht darauf, dass das Elektrodenmaterial sehr rein sein muss und bei verhältnissmässig dichten Strömen nicht zerfallen darf während der Elektrolyse, hat die British Aluminium Company, um in dieser Beziehung vollständig unabhängig von fremden Fabrikanten zu sein, eine eigene Anlage zu Greenok errichtet, in welcher nicht nur die zur Aluminiumfabrikation nöthigen Kohlen hergestellt werden, sondern auch die von der Cyanide Company und der Acetylene Illuminating Company verlangten Elektroden. Auch werden gegenwärtig Versuche gemacht, die von der Castner-Kellner Company gebrauchten Elektroden dort zu machen.

Das in Foyers dargestellte Aluminium enthält stets noch geringe Mengen Kryolith, welcher als Lösungsmittel bei der Elektrolyse benutzt worden war. Diese Beimengung verhindert die Verarbeitung des Metalls zu Röhren, Stäben Gussstücken u. s. w., weshalb die rohen Stücke zuvor in den Werken bei Milton umgeschmolzen und raffinirt werden, bis das Metall einen Gehalt von 99,6 % Al aufweist.

Die Giesserei umfasst zunächst elf Oefen für 500 pfündige Gusstiegel, in denen täglich circa 40 Tonnen Aluminium zu Stäben, Platten, Stücken u. s. w. verarbeitet werden. Es empfiehlt sich ein geringer Zusatz von Kryolith als Flussmittel, wodurch ein schaumartiges Ansammeln von Verunreinigungen auf der Oberfläche stattfindet und der Reinigungsprozess erleichtert wird. Der abgeschöpfte Schaum findet beim Héroult-Prozess weitere Verwendung. Ferner sind zwei grosse Kernöfen von 16×23 Quadratfuss mit Thüren 14×10 Quadratfuss aufgestellt; beide werden mit Koks geheizt; weiterhin ein Kupolofen und zwei Reihen von Tiegelöfen. Zwei Laufkrane von 15 Tonnen Tragkraft besorgen das Heben der Gussstücke. Beim Bronzeguss wird die Aluminiumbronze nicht direkt in die Form gegossen, sondern vermittelst Einläufe, deren verschliessbare Löcher im Boden mit den Oeffnungen der Gussform korrespondiren. Erst wenn alles Metall in die Einläufe eingefüllt ist, wird es in die Form abgelassen, und besondere Aufmerksamkeit ist darauf zu verwenden, dass die Grösse der Einläufe hinreichend sei, da die Kontraktion des Metalles dreimal so gross ist, wie die der gewöhnlichen Bronze.

Das Walzwerk umfasst zwei Walzmaschinen von je 45 cm Walzendurchmesser und 105 cm Länge; eine Maschine von 45 cm Walzendurchmesser und 120 cm Länge; eine von 45 cm Durchmesser und 50 cm Länge; eine von 35 cm Durchmesser und 50 cm Länge; eine von 35 cm Durchmesser und 75 cm Länge. Eine weitere Maschine von 55 cm Walzendurchmesser und 150 cm Walzenlänge wird gegenwärtig aufgestellt. Die Walzen werden mittels Kegelräder angetrieben und machen zehn Umdrehungen in der Minute. Die 35 cm-Walzmaschinen sind vermöge einer „Friction wind“ von Jones in Birmingham im Stande, Streifen von 0,012 mm Dicke in einer Länge von 20 bis 30 m herzustellen. Das Walzen wird zum grössten Theil kalt ausgeführt, vornehmlich bei reinem Aluminium. Das Beizen, das zur Erzeugung einer guten Politur unerlässlich ist, wird durch Behandeln mit Natronlauge, Wasser und Säuren bewirkt.

Die Werkzeugmaschinen, wie Dampfhammer, Schneidemaschinen, Drehbänke, Band- und Kreissägen, Shaping-Maschine und Stanzmaschinen, sind in nächster Nähe des Walzwerks aufgestellt. Der Dampfhammer dient zum Dichten des Korns vor dem Walzen. Die Gussenden von Stücken aus Aluminiumbronze können nur durch Absägen entfernt werden, und für diesen Zweck dient eine Säge, die im Stande ist, 50 cm dickes Metall durchzusägen.

Die Verarbeitung des Aluminiums erfordert, obwohl sie sich im Allgemeinen nicht von der anderer Metalle unterscheidet, doch

mit Hinblick auf gewisse physikalische und chemische Eigenthümlichkeiten des Metalls die Beobachtung bestimmter Regeln. Geschmolzen wird es am besten in Sand oder in Eisentiegeln, ohne Zusatz eines Flussmittels, bei einer Temperatur um den Schmelzpunkt 655° C. herum. Im Grossen führt man diese Operation aus in einem mit gutem basischen Magnesiastein ausgefütterten Flammofen bei dunkler Rothglut. Wie vorhin erwähnt, muss auf das beträchtliche Zusammenschrumpfen des Aluminiums beim Abkühlen besonderes Augenmerk gerichtet werden. Die Gussformen müssen weite Steigtrichter und genug Luftlöcher besitzen. Aluminium lässt sich sowohl heiss wie kalt schmieden. Man hat Folie von $^1/_{160}$ mm Dicke hämmern und Draht bis 0,1 mm Durchmesser ziehen können. Beim Walzen ist ein Schmiermittel überflüssig; dagegen empfiehlt sich beim Drehen ein Einschmieren der Werkzeuge mit Terpentin oder Petroleum und hohe Umdrehungsgeschwindigkeit. Zum Feilen benutzt man am esten einfach gehauene Feilen, da doppelt gehauene sich schnell mit Spänen verstopfen. Auf Metall- oder Holzformen lässt es sich leicht treiben, wenn man als Schmiermittel eine Lösung von Stearinsäure in Terpentin verwendet. Zum Mattiren taucht man die Gegenstände einige Stunden in eine heisse 10prozentige Natronlauge, der man $2^1/_2$% Kochsalz zusetzt, bis sie schwarz werden; sodann bürstet man sie in kaltem Wasser ab, taucht sie in starke Salpetersäure, bis sie wieder weiss werden, wäscht und trocknet in Sägemehl. Zum Poliren benutzt man eine Mischung von Olivenöl und Rum, oder von Schmirgel und Talg, darauf Pariserroth und Terpentin. Hochglanz erzielt man mit Blutstein oder dem Polirstahl, beides in die Rum-Oelmischung oder in eine schwach ammoniakalische Lösung von Borax getaucht. Zum Graviren muss die Fläche mit Stearinsäure und Terpentin oder Rum und Oel überschichtet werden, da sonst der Stichel abgleitet.

Aluminiumlegirungen. Man unterscheidet zweierlei Arten: „leichte“, die 90 bis 99% Al enthalten, und 10 bis 1% fremdes Metall; „schwere“, in denen dieser Prozentsatz umgekehrt ist. Für die gewöhnliche Verwendung von „reinem“ Aluminium wird nicht das 99,6proz. Metall gebraucht, sondern wegen seiner grösseren Härte ein 98,8 bis 98,5 proz. Eine Gusslegirung, von den Fabrikanten als „Nr. 6“ bezeichnet, mit dem spez. Gew. 2,9, soll besonders reine Gussstücke liefern, die kaum weiterer Verarbeitung bedürfen. Die Zusammensetzung wird geheim gehalten. Legirung „Nr. 4“ enthält einen geringen Prozentsatz Kupfer; doch wird diese nicht so warm empfohlen, da die Vermuthung nahe liegt, dass durch Einwirkung

von salzhaltigem Wasser ein galvanischer Strom erregt wird, der rasch die Legirung angreift. Weiterhin mögen Legirungen von Aluminium, Wolfram und wenig Kupfer, oder von Aluminium, Wolfram und wenig Nickel erwähnt werden, welche beide beim Walzen gute Resultate ergeben haben. Von den schweren Legirungen sind zwei Sorten von Bronze, R_3 und R_4, durch ihre hohe Bruchfestigkeit und Dehnbarkeit ausgezeichnet. Beide werden mit Erfolg zu Schiffsschrauben für Torpedojäger benutzt.

Besondere Verwendung findet das Aluminium, ausser in den Gewerben, zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen, von Kochgeschirren, in der Druckerei u. s. w., im Schiffbau. So hat eine schottische Firma ein zerlegbares Boot aus Aluminium gebaut, an dem sämmtliche Theile bis zu den Nieten, Bolzen und Muttern herab aus diesem Metall bestehen. Die sechs Theile des Bootes sind ineinander verschiebbar und können zusammen in eine Kiste verpackt werden. Die berühmte Schiffbaufirma Yarrow baute im Auftrage der französischen Regierung ein zweiklassiges Torpedoboot von 60 Fuss Länge aus Aluminiumlegirung mit 6% Kupfer. Eine Reihe von Transportbooten und Ruderbooten aus Aluminium sind im Gebrauch.

Erzmetalle.

Kupfer.

Bezüglich der Laugencirkulation mit Luft, wie sie in Borchers' Elektrometallurgie (II. Aufl. S. 184) beschrieben worden ist, weist die Firma Siemens & Halske, A.-G. darauf hin, dass diese Art der Luftcirkulation von Werner von Siemens 1884 oder 1885 erfunden und zum Heben von Wasser benutzt wurde. Die erste Ausführung, welche einer Reihe von Maschinenbauern im Betrieb gezeigt und als „Geyserpumpe“ bezeichnet wurde, bestand darin, dass das Doppelrohr in einen Brunnen gesteckt und durch eine als Luftpumpe eingerichtete Dampfmaschine Luft in das innere Rohr geblasen wurde. Anfang des Jahres 1886, als Siemens & Halske in dem Kupferwerk von C. Heckmann eine elektrolytische Kupferraffinationsanlage einrichtete, wurde diese Art der Cirkulation benutzt. Anfang 1891 kam die von Siemens & Halske bei Gebr. Borchers in Goslar eingerichtete elektrolytische Kupferraffinationsanlage in Gang, jedoch nicht mit dieser Luftcirkulation, sondern mit Laugecirkulation. Später richteten die Herren Gebr. Borchers diese Luftcirkulation auf ihrer Anlage selbst ein; indessen unterschied sich die Konstruktion nicht wesentlich von der bei C. Heckmann angewendeten.

Noch später wurde die Konstruktion von W. von Siemens wesentlich verbessert und nach seinem Tode bei den verschiedensten elektrolytischen Bädern angewendet.

Diesen Thatsachen gegenüber, in welche wir selbstverständlich nicht den geringsten Zweifel setzen, darf nicht übersehen werden, dass die Kupferraffinerie der Herren Gebr. Borchers von der Firma Siemens & Halske ohne Luft-Laugenbewegung eingerichtet wurde, dass die Herren Gebr. Borchers selbst auf diese Methode der Laugenbewegung kamen und ohne Anreguug dazu seitens der Firma Siemens & Halske die Vorzüge dieser Arbeitsweise erkannten.

Neumann (Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1897 und Z. f. Elektrochemie 1898, Bd. IV) hat sich mit einer ausgedehnten Arbeit über die elektrolytische Scheidung des Kupfers von Nickel, Kobalt, Eisen und Zink beschäftigt, ohne jedoch dem praktischen Metallurgen neue Gesichtspunkte aufzudecken.

Ein Vortrag von C. Höpfner, gehalten auf der 6. Jahresversammlung des Verbandes deutscher Elektrotecheniker zu Frankfurt a. M., betreffend elektrolytische Gewinnung von Metallen direkt aus Erzen, liess uns hoffen, von dem Vortragenden die Nachricht von der Beseitigung der dem Höpfner'schen ebenso wie dem Siemens'schen Verfahren anhaftenden Uebelstände zu hören. Der Grundgedanke des Höpfner'schen Verfahrens ist, wie Referent seit dem ersten Bekanntwerden desselben stets betont hat, ein sehr guter und der Wunsch, dass dieses so interessante Verfahren an technischen Schwierigkeiten nicht scheitern möge, ist gewiss ein allgemeiner; leider aber lässt die Art und Weise, wie es der Vortragende vermied, gerade auf die schon so oft öffentlich hervorgehobenen Hindernisse seines Verfahrens einzugehen, zu der Befürchtung Raum, dass noch nicht alles glatt arbeitet.

Nach den einleitenden Bemerkungen auf sein Kupfergewinnungsverfahren eingehend, begann er mit folgenden Worten:

„Die Erze werden in einer Krupp'schen Kugelmühle fein gemahlen, danach mit heisser Kupferchloridlauge in einer Laugentrommel behandelt, wodurch Kupfer und Silber, Blei und Nickel gelöst werden, während aus Kupferchlorid Chlorür entsteht."

In diesem Satze ist viel gesagt, aber noch viel mehr verschwiegen. Der Feinheitsgrad, auf welchen die Erze gebracht werden müssen, um die Auslaugung zu einer annähernd vollständigen zu machen, ist ein sehr hoher und erfordert nicht unbeträchtliche Kosten. Die Arbeit mit heisser Chloridlauge ist mit sehr vielen Uebelständen verknüpft, welche sich besonders in dem Mangel an Haltbarkeit der

meisten Apparatbaumaterialien vereinigen. Metalle sind zur Herstellung der Laugentrommeln an allen Stellen ausgeschlossen, wo eine Berührung mit der Kupferchloridlauge unvermeidlich ist; grosse Gefässe aus Glas, Steinzeug u. s. w. sind sehr leicht zerbrechlich, besonders wenn die Kupferchloridlauge heiss angewandt werden muss. Das Auskleiden von Metalltrommeln mit natürlichen oder künstlichen säurefesten Steinen bringt wieder grosse Schwierigkeiten bei der Dichtung der Fugen und Verschlüsse mit sich. — Wie steht es nun endlich mit dem nach Beendigung der Umsetzung verbleibenden überschüssigen Kupferchlorid? Soll die Umsetzung, selbst bei allerfeinster Zerkleinerung des Erzes eine vollständige sein, so ist nach allen bisherigen Erfahrungen ein nicht unbeträchtlicher Ueberschuss an Kupferchlorid nöthig; für die Elektrolyse ist es aber erforderlich, dass in die Kathodenzellen eine chloridfreie Lösung einläuft. Es ist ja klar, dass die systematische Behandlung einer bestimmten Laugenmenge mit mehreren Posten Erz, und dieser Erzposten wieder, soweit ihre Auslaugung noch keine vollständige ist, mit frischer Chloridlauge, also eine Laugerei nach dem bekannten Gegenstrom-Prinzip nicht nur möglich, sondern sogar unumgänglich ist, aber es ist zu berücksichtigen, dass in diesem Falle auch mehrmalige Scheidung von Schlamm und Lösung nöthig ist, eine Arbeit, welche nach den früheren Erfahrungen zeitraubend und kostspielig war. — Ueber die weitere Verarbeitung sagt Höpfner dann Folgendes:

„Die Lösung wird abfiltrirt, zunächst von den etwa gelösten schädlichen Stoffen Arsen, Antimon, Wismuth und Eisen durch Kalk gereinigt, dann von Silber befreit."

Die Filtration der Laugen war nach früheren Berichten über Versuche, welche man über die Verarbeitung von Kupferstein durch Laugerei mit Ferrisalzen vornahm, auch mit mancherlei Hindernissen verbunden; doch wird die Beseitigung derselben wohl ohne zu erhebliche Schwierigkeit möglich gewesen sein. — Hören wir also weiter:

„Die derartig gereinigte Lösung durchfliesst in getheiltem Strom ein durch Diaphragmen in Anoden- und Kathodenzellen getheiltes Bad verbesserter Konstruktion, in welchem die Anoden aus Kohle, die Kathoden aus Kupfer bestehen."

Hier müssen wir wieder die Diaphragmenfrage berühren. Fur viele Zwecke sind die von Höpfner empfohlenen Diaphragmen aus nitrirten Geweben ganz vorzüglich; ihre Haltbarkeit in einer so stark reduzirend wirkenden Lauge, wie es die Kupferchlorürlauge ist, muss

aber stark angezweifelt werden. — Zu den nächsten Sätzen wäre nichts zu bemerken:

„An den Kathoden wird die Lauge von Kupfer befreit, welches sich in glänzend rosarother feinkrystallischer Form niederschlägt. Der zu den Anoden geführte Laugenstrom nimmt das in Freiheit gesetzte Chlor in statu nascendi auf, damit wieder Kupferchlorid bildend, welches nach vorheriger Erhitzung wieder zum Auslaugen von Erzen verwendet wird. Der Prozess ist ein vollständiger Kreislauf ohne Abwässer und ohne Säureverbrauch."

Die Angaben über die Laugerei zeigen recht gute Ergebnisse, doch muss wiederholt auf die Schwierigkeiten der Apparatfrage bei der Laugerei mit heissen Kupferchloridlaugen hingewiesen werden:

„Versuche haben ergeben, dass aus rohen Riotintokiesen mit 3,37 % Kupfer in 4 Stunden schon 91 % des enthaltenen Kupfers gelaugt war, während nur etwa 3 % des im Erz enthaltenen Eisens gelöst waren.

Bei längerer Laugezeit wurden 98,5 % des enthaltenen Kupfers gelöst, wobei nur ca. 4 % des enthaltenen Eisens gelöst waren."

Die folgenden Behauptungen werden natürlich erst nach Inbetriebsetzung der Papenbuger Anlage praktisch bewiesen werden müssen:

„Das nach der elektrolytischen Abscheidung des Kupfers in der Kathodenlauge etwa noch vorhandene Blei und Nickel wird dann ebenfalls abgeschieden, ersteres schwammig, letzteres absolut kupferfrei und in festen Platten. Dasselbe war früher nicht ganz blei- und eisenfrei zu erhalten, wird aber jetzt absolut rein, nur etwas Kobalt enthaltend."

Der Wortlaut des eben Angeführten berechtigt wohl zu der Annahme, dass Blei und Nickel ebenfalls elektrolytisch abgeschieden werden. Es blieb hier nur noch die Frage zu erwägen, ob es nicht einen sehr grossen Arbeitsaufwand erfordert, die Kupferlaugen in den Kothodenzellen vollständig zu entkupfern, um dann der Reihe nach ebenfalls das Blei und das Nickel elektrolytisch zu fällen. Mit der Abnahme des Gehaltes der Laugen an den zu fällenden Metallen wird begreiflicherweise ein stets wachsender Theil der Stromarbeit auf andere, meist nicht nutzbar zu machende Reaktionen verschwendet. Es werden also bei der Durchführung dieser Arbeiten nicht unbeträchtliche Schwierigkeiten auftreten, und vielleicht unvorhergesehene, recht empfindliche Kosten entstehen.

Der Vortragende ging dann auf Vergleiche zwischen dem Siemens'schen und seinem eigenen Verfahren ein, welche ja, voraus-

gesetzt, für beide dieser Verfahren wären die oben bezeichneten Schwierigkeiten bereits gelöst, in vielen Punkten zutreffen. Im Allgemeinen werden ja auch die Vorzüge des Kupferchlorür-Verfahrens vor der Ferrisulfat-Laugerei Anerkennung gefunden haben, so dass ich bezüglich der von Höpfner in seinen Vergleichen angezogenen Einzelheiten auf den Originalbericht über den Vortrag und andere Veröffentlichungen über die Siemens'schen und Höpfner'schen Verfahren verweisen kann. Wenn aber Höpfner zum Schlusse dieser Ausführung sagt: „Der Beweis sei jetzt geliefert, dass die elektrometallurgische Gewinnung von Reinkupfer direkt aus seinen Erzen nach dem Chlorürverfahren durchweg auf gesunden wissenschaftlichen und besonders technischen Grundlagen beruhe“, so glaube ich, dass dies zu viel gesagt ist, der Beweis, dass die Grundlagen für die technische Durchführbarkeit des Chlorürverfahrens jetzt vorhanden sind, ist besonders durch die Ergebnisse der Papenburger Anlage erst zu liefern.

Um Kupfer- oder Nickelüberzüge von Eisengegenständen abzulösen, werden letztere nach Röder als Anoden in einer Natriumnitratlösung elektrolysirt (Röder, D. R. P. Nr. 100975).

Gold.

a) elektrolytische Lösung und Fällung.

In einer eingehenden Abhandlung theilt E. Wohlwill die überaus interessanten Ergebnisse seiner Versuche über elektrolytische Goldscheidung mit.

Aus den Patenten der Norddeutschen Affinerie (Z. f. Elektrochemie 1897, Bd. III, S. 316 und 389), welche das Wohlwill'sche Verfahren schützen, ist uns schon bekannt, dass in neutralen Goldchloridlösungen an einer Goldanode während der Elektrolyse Chlor frei wird, ohne dass Gold gelöst wird. Setzt man nun der Lösung Salzsäure, Kochsalz oder andere leicht lösliche Chloride zu, so verschwindet der Chlorgeruch allmählich, und es geht Gold in Lösung. Steigert man nun wieder die Stromdichte, so wird wieder ein Punkt erreicht, bei dem an der Anode Chlor frei wird. Durch stärkeres Ansäuern mit Salzsäure oder weiterem Zusatz leicht löslicher Chloride kann man die Chlorentwicklung wieder unterdrücken, woraus hervorgeht, dass die Lösung von Gold an der Anode abhängig ist von einem Gehalt der Lösung an freien Chloriden, welche die Bildung komplexer Ionen begünstigen.

Wohlwill stellte ferner die interessante Thatsache fest, dass je nach der Stromdichte unter sonst gleichbleibenden der Goldlösung

günstigen Bedingungen bei geringen Stromdichten das Gold vorwiegend einwerthig, bei hohen Stromdichten (etwa 1500 A. per qm) vorwiegend dreiwerthig in Lösung geht. Man wird also bei den für die Praxis schliesslich gewählten Arbeitsbedingungen stets mehr Gold bekommen, als dem allgemein angenommenen Aequivalente des Goldes $\frac{Au}{3}$ entspricht.

Auf Grund der Wohlwill'schen Arbeiten sind nun folgende Arbeitsbedingungen für die Goldscheidung gewählt worden:

Anoden: platinhaltiges Gold in Platten von etwa 4 mm Dicke. — Kathoden: Feingoldbleche. — Elektrolyt: wässrige Lösung von 20—25 gr Gold als Chlorid und 20—50 cc Salzsäure von 1,19 spez. Gew. im Liter. — Temperatur: 60—70°. — Stromdichte: 800 bis 1000 Ampere per qm. — E. M. K.: bei 1000 A. etwa 1 Volt.

Das Platin des Rohgoldes bleibt zum Theil an der Anode, zum Theil geht es in Lösung, fällt aber bei Stromdichten von 400 bis 500 Ampere per qm erst dann an der Kathode aus, wenn seine Menge die des in Lösung vorhandenen Goldes um das Doppelte übersteigt.

Vor der Institution of Electrical Engineers (London) fand im Anshhluss an einen Vortrag von Webber eine lebhafte Erörterung über den Peletan-Clerici-Prozess statt, in welcher zwar die Brauchbarkeit des Verfahrens anerkannt wurde, aber die Vorzüge desselben vor der getrennten Laugerei und Elektrolyse nach dem Muster von Siemens & Halske noch nicht als erwiesen angesehen werden konnten. Ueber die Apparate von Peletan und Clerici sind in der Zeitschrift für Elektrochemie schon seit Erscheinen des 1. Bandes kurze Berichte zu finden, so dass wir nur einige Angaben über die seither gesammelten Erfahrungen nachzutragen haben. Peletan und Clerici wollen bekanntlich die Laugerei mit der elektrolytischen Fällung in einem Gefässe vereinigen.

In seiner einfachsten Form (siehe Fig. 163) besteht der Extraktionsapparat aus einem Bottich mit vertikaler Welle (*S*), welche zugleich als Anode dient. Der Abstand zwischen der Eisenblech-Anode (*P*) und der Kupferblech-Kathode (*M*) kann so regulirt werden, dass beim Umrühren der Brei oder Slamm langsam fortbewegt wird, also nie auf der Kathode liegen bleibt. Dieser Abstand beträgt etwa 10—16 cm. Der Brei, der bis über die Rührstäbe (*X*, *X*) steht, wird durch Ansätze (*B*) an den Seiten des Gefässes vor zu grosser Bewegung bewahrt, und so von aussen in die Mitte des Gefässes gebracht, von wo aus alle Theile desselben wieder nach unten, d. h. in den Raum zwischen Anode und Kathode kommen.

Das Rühren darf nur so stark sein, um den Schlamm regelmässig fortzubewegen, ohne aber die *Hg*-Kathode in horizontaler Lage zu stören. In der Praxis findet man, dass die Umdrehungsgeschwindigkeit abhängt von der Dichte des Breies, von der Grösse des Bottichs und von der Anzahl der Flügel (*P*). So muss man oft, um die Geschwindigkeit um 30 % zu reduziren, die Anzahl der Flügel (*P*) verdoppeln. Bei grösserem Durchmesser des Bottichs müsste natürlich die Umdrehungsgeschwindigkeit vergrössert werden, wobei man aber die Oberfläche der *Hg*-Kathode stören würde. In diesem Falle vermindert man die Anzahl der Flügel.

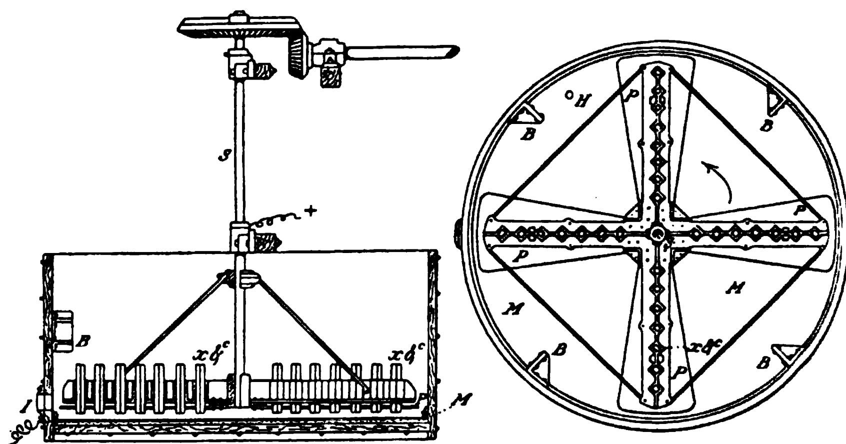


Fig. 163.

Ein Verhältniss von 3 Theilen Wasser zu 5 Theilen Erz bildet die beste Dichte des Breies. Die hölzernen Rührstäbe (*XX*) können bis auf 2,5 cm von der Kathodenoberfläche niedergelassen werden. Der elektrische Strom muss zwischen 5 und 14 Volt regulirt werden können und die Stromdichte wird am besten zu 16 Amp. per qm gewählt. Bottiche von 2,7 m Durchmesser verarbeiten in 24 Stunden 5 Tonnen. In Anlagen zum Verarbeiten von täglich 200 Tonnen würde man am besten 8 Gruppen von 5 Bottichen aufstellen und den elektrischen Strom in jeder Gruppe mittels Widerständen reguliren.

Es wurden mit diesem Verfahren Versuche angestellt mit Erzen aus 200 verschiedenen Gruben und nebenstehende Tabelle giebt einige Resultate, woraus ersichtlich ist, dass 75 bis 92 % des Goldes gewonnen wurde.

Der Vorgang wird durch Hinzufügung von Kochsalz befördert: man mischt 0,2 bis 1 % des Gesammtgewichts des Erzes an Salz in den Brei.

Namen der Grube	Beschreibung des Erzes	Goldprobe Gramm p. Tonne Erz	Direkt gefällt %	Aus der Lösung gefällt %	Gesammtbetrag des gewonnenen Goldes %
Rose	Oxydirter Eisenstein mit sehr feinem Gold	15,5	40	50	90
De la Mar	Verwitterter Feldspath und Quarz mit Pyriten . . .	20,1	46	31	77
De la Mar	Verwitterter Feldspath und Quarz mit Pyriten . . .	7,5	55	25	80
Oaxaca	Quarz mit Eisenoxyd und Pyriten	12,4	45	30	75
Bassick tailings	Quarz mit Pyriten und Telluriden	10,5	23	53	76
Baby	Weiches Konglomerat mit Schwefelkies	20,5	64	21	85
Phönix	Quarz mit Talkschiefer . .	3,7	75	17	92
Le roi	Diorit mit Eisen- und Kupferkies	13,0	57	19	76
Alma	Quarz, Talk und Schwefelkies	28,5	80	9	89
Miller	Oxydirter Eisenstein und Mangan	13,0	60	25	85

Während der Elektrolyse muss man vorsichtig beobachten, ob immer genug Cyankalium in der Lösung ist, da sonst AuCy sich bilden und im Schlamm verloren gehen würde.

Wenn Kochsalz und Cyankalium zu gleicher Zeit in der Lösung elektrolysirt werden, so würde sich aus dem freien Chlor und Cyan Cyanchlorid bilden, welches das Gold noch leichter angreift als Cyan.

Zur Zeit baut man in Rossland (British Columbia) ein Werk nach Peletan-Clerici-Methode, in welchem täglich 50 Tonnen verarbeitet werden können.

Der Gesammtplan der Anlage ist in den Figuren 164 u. 165 in Aufriss und Grundriss wiedergegeben. *A*: eine Eisenbahn mit darunter liegendem Erzlager; *B* und *C*: Steinbrecher und Walzwerke; *D* Hebewerk mit daran schliessendem mechanischen Probenehmer und zweitem Erzlager *E*. *F*: chilenische Mühlen, von denen das Erz über ein Sieb, das Feine in den Mischer *G* gelangt, um von hier als Schlamm in die Elektrolysirbottiche *H* zu fliessen.

Vorläufig sollen hier mit 75 P.S. Kraftaufwand täglich (24 St.) 50 Tonnen Erz verarbeitet werden. Durch Vergrösserung der Kraftstation um 35 P.S., zwei chilenische Mühlen, drei Mischer und

zehn Elektrolysirbottiche soll die Leistung auf 100 Tonnen gesteigert werden.

Auch in dem Staats-Hüttenlaboratorium zu Hamburg sind mit dem Apparate von Peletan und Clerici umfassende Versuche angestellt, über welche Witter, der Leiter des Institutes Folgendes an die Zeitschrift für Elektrochemie berichtete:

Nach Feststellung der richtigen Arbeitsweise mit genanntem Apparat sind nacheinander 35 Erze verschiedener Zusammensetzung und Provenienz nach dem Verfahen P.-C. verarbeitet worden.

Es zeigte sich sehr bald, dass Golderze mit wenig oder gar keinem Silber sehr gute Resultate lieferten; Ausbeuten von 80—96, ja sogar 90 % sind sehr oft erhalten worden. So konnten z. B. aus einem sehr kiesreichen Erz von Aedelfors in Schweden (Prov. Smoland, welches 40 g Au, 3 g Ag p. t. enthielt, durch sechsstündige Behandlung mit 0,2 proz. Cyankaliumlösung und 1 % Kochsalz 96 % des Goldes gewonnen werden. Erze, welche aber mehr Silber und auch noch Kupfer oder Blei enthielten (hauptsächlich neuseeländische) beanspruchten längere Zeit und mehr Cyankalium, um gute Ausbeute zu liefern.

Refraktorische Erze liessen sich nach diesem Prozess ebenfalls nicht verarbeiten, wenn das gewöhnliche Laugeverfahren keine Resultate ergab.

Wir können also nach Obigem die Möglichkeit eines Ausbringens von 75—95 % Au aus gutartigen Erzen vollauf bestätigen.

In allen den Fällen, wo der P.-C.-Prozess gute Resultate lieferte, wurden solche jedoch auch durch gewöhnliches Rühren mit KCy-Lösung und Abpressen der Schlämme durch eine kleine Filterpresse erhalten. Auch in der Zeitdauer waren keine grösseren Unterschiede zu bemerken.

Einige Uebelstände, welche sich bei den Versuchen im Hamburger Laboratorium sehr bald bemerkbar machten, bestanden darin, dass der Erzbrei, sobald etwas Sand im Erzstaub oder Schlamm enthalten war, denselben zum Theil fallen liess, auch wenn der Brei so dick als irgend möglich gehalten wurde. Der Sand bedeckte allmählich die Oberfläche des Quecksilbers und gab zu Störungen Veranlassung, so dass seine Entfernung stets nach einigen Versuchen nöthig wurde. Ein weiterer Uebelstand ist der, dass, sobald die Golderze mehr Ag und auch mehr Cu u. s. w. enthalten, die spezifischen leichteren Amalgame dieser Metalle eine Haut auf dem Quecksilber bilden und beim Ablassen des Schlammes aus dem Gefäss mitgerissen werden, wodurch sie zu recht beträchtlichen Verlusten Veranlassung geben. Diese Amalgamhaut war stets stark eisenhaltig. So erklärt

sich wohl auch der mechanische Hg-Verlust von $^1/_6$—$^1/_2$ Pfd. p. t. Erz, wie er von der de Lamar Mill, Idaho, angegeben wird.

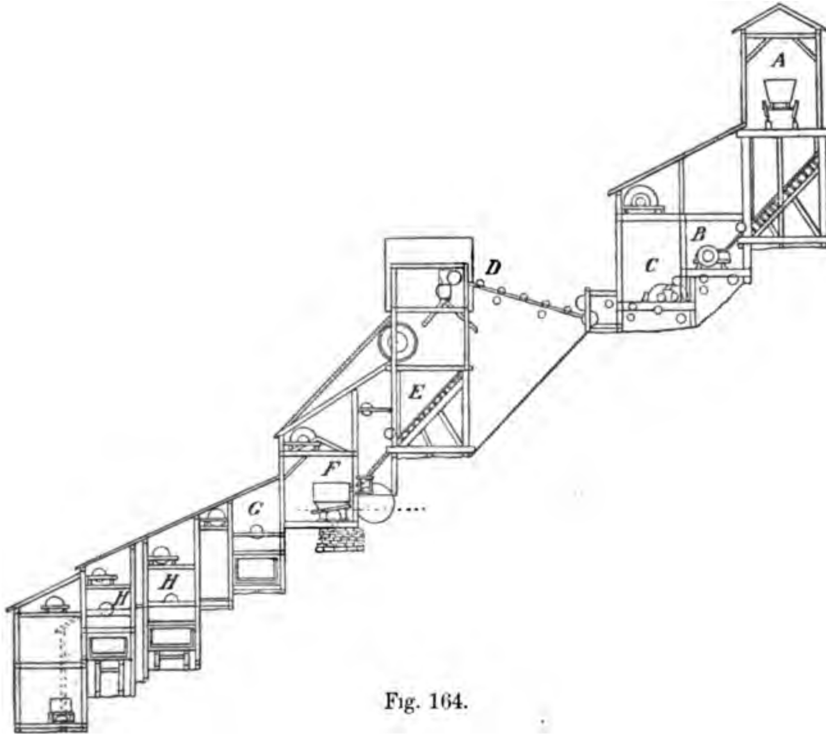
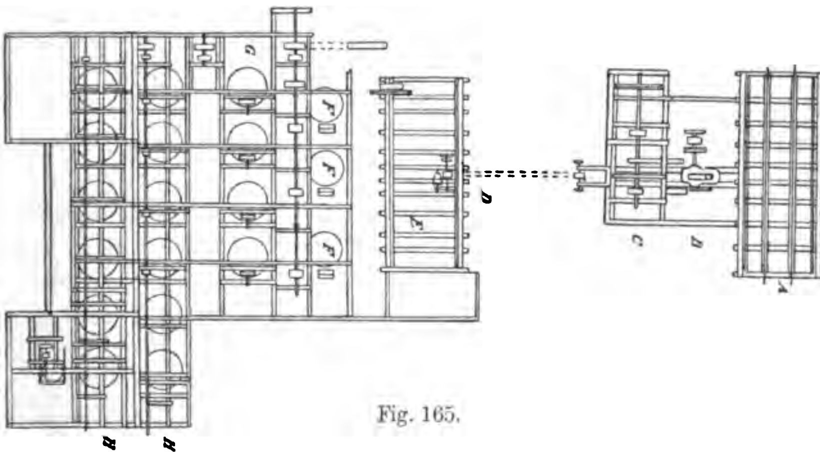


Fig. 164.


Fig. 165.

Dass bei der Hantirung mit solch enormen Massen Quecksilber wie sie eine 50 t-Anlage erfordert, weitere Verluste unvermeidlich sind, ist selbstverständlich.

Die de Lamar Mill brauchte z. B. zur Verarbeitung von 50 t Erz pro Tag zehn Apparate mit zusammen 6000 Pfd. Quecksilber. Ob die Vortheile, welche das Verfahren vor anderen gewährt, nicht durch die enormen Quecksilberverluste aufgehoben werden, sei dahingestellt. Jedenfalls ist mit einer Anlage von einfachen Rührapparaten, welche das Absetzen etwaigen Sandes verhindern und jetzt auf der Mine Hannans Brownhill bei Kalgoorlic, Westaustralien, im Betrieb stehen, dasselbe Ausbringen zu erreichen. Wenn auch das Abpressen der Schlämme mit Filterpressen geschehen muss und dadurch höhere Kosten verursacht werden, so werden sich die Gesammtkosten der Extraktion des Goldes mit Elektrolyse nach Siemens und Halske nicht höher stellen als bei dem Peletan-Clerici-Prozess. Mit der Anwendung von Filterpressen hat man in Westaustralien sehr gute Erfolge erzielt und wird die Anwendung derselben daher auch immer allgemeiner.

Welches Verfahren am billigsten resp. am vortheilhaftesten arbeitet, lässt sich erst nach Bekanntgabe von Betriebsresultaten und -kosten ermitteln.

Diese Frage betreffend gab Peletan selbst folgende Anhaltspunkte:

Um täglich 100 Tonnen zu verarbeiten, braucht man 20 Bottiche à 2,7 m Durchmesser à 1200 Mk = 24000 Mk. Nimmt man dazu die nöthige Dampfanlage, Dynamos, Rührwerk u. s. w., so beläuft sich die Kapitalanlage — ohne Zerkleinerungsapparate, Siebe und dergl. — auf etwa 100000 Mk.

An mechanischer Kraft verbraucht man zum Rühren für jeden Bottich $^1/_2$ P.S., wenn der Brei 60% Wasser enthält; also für 100 Tonnen bei täglich 24 Arbeitsstunden = 240 P. S. und Stunden.

An elektrischer Arbeit absorbirt jeder Bottich 7 Volt und 70 Amp., also $^2/_3$ E. P. S.

Arbeitslohn hängt ab vom Lande, in dem das Werk sich befindet. Weissen Arbeitern zahlt man täglich 10 bis 12 Mk.; Eingeborenen nur 2 Mk.

Die Hauptposten zum Verarbeiten von 1 Tonne Erz verlaufen sich auf:

Salze (KCy, Kalk und NaCl) und Säuren	2,50 Mk. bis 4,00 Mk.,
Arbeiter	0,50 Mk. bis 1,00 Mk.,
Kraft (mechanische und elektrische) . .	1,00 Mk. bis 1,50 Mk.,
	4,00 Mk. bis 6,50 Mk.

Von den 270 kg Quecksilber in jedem Bottich gehen etwa 56 g pro Tonne Erz mechanisch verloren.

Auch in dem Apparate von Hebans (U. S. A. P. Nr. 603904) sind wie bei Peletan-Clerici Laugerei und Elektrolyse in einem Apparate vereinigt. Die Innenwand des Bottichs *1* ist mit amalgamirten Kupferplatten ausgelegt, welche die Kathoden bilden. Rührer *3*, *4*, mit eisernen Flügeln *7*, deren unterster an jeder der Achsen *5 6* Scheibenform hat und zur Verhütung von Kurzschluss mit Hartgummi oder sonst wie isolirt ist, bilden die Anoden. Die Wellen beider Rührer werden von einem gemeinsamen Rahmen *9a* getragen und endigen oben in Getriebe *8 9*, die beide von dem Zahnrad *10* in Drehung versetzt werden. Letzteres trägt auf seiner in dem Rahmen *12* ruhenden Welle *11* das Kegelrad *13*, das durch das Triebwerk *14* bis *16* in Umdrehung versetzt wird. An der Welle *9* ist ferner der Rahmen *9a* befestigt, so dass das Rührwerk sich nicht

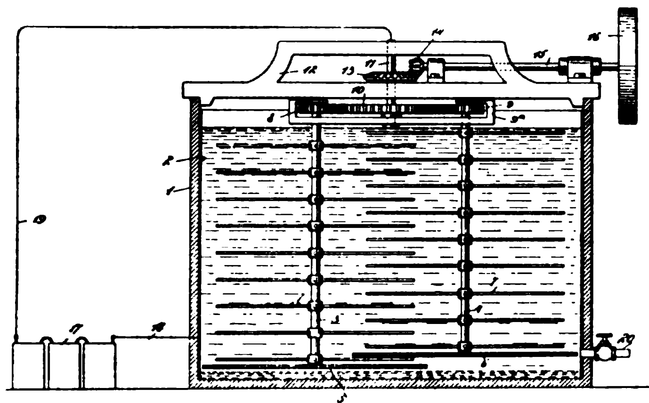


Fig. 166.

allein um die Wellen *3 4*, sondern auch um die Welle *11* dreht und besonders kräftig wirkt. Die Stromquelle *17* ist durch Drähte *18 19* mit den Elektroden, den Kupferplatten und den eisernen Flügeln leitend verbunden. Zum Ablassen der Lauge dient ein Hahn *20* am Boden der Wanne. (Fig. 166.)

Zum Betriebe bringt man erst in die Wanne die erforderliche Menge Wasser und setzt die Rührer in Bewegung; dann trägt man das pulverisirte Erz ein und giebt allmählich Kochsalz, Natronhydrat und Kalk oder sonstige alkalische Körper zu. Kalk, Salz und Natron werden in ungleichen Mengen zugesetzt; silberreiche Erze erfordern 150 g Salz auf je 10 g Silber, ärmere Erze überhaupt keins. Auf 1 Theil $NaOH$ kommen 16 Theile CaO. Als Lösungsmittel wird eine wässerige Lösung von $^1/_4$ bis $^3/_4$ % Cyankalium oder einem ähnlich wirkenden Cyanid zugegeben und gleichzeitig der Strom

eingeschaltet. Ferner giebt man Bromwasser und Natriumsuperoxyd zu in ungefähr demselben Maasse, wie sich an der Anode Cyan entwickelt. In manchen Fällen muss man den Boden der Wanne mit Quecksilber bedecken.

Ein Apparat von Riecken (Engl. Pat. Nr. 6147 von 1898) ist vorwiegend für solche Erze bestimmt, welche bei nasser Zerkleinerung einen zähen, thonigen Schlamm liefern. Unter diesen Umständen ist es besonders schwierig, alle der folgenden Bedingungen zu erfüllen: 1. Häufige Erneuerung der Quecksilberoberfläche; 2. Anwendung möglichst grosser Quecksilberflächen; 3. Anordnung der Quecksilberfläche so, dass kein Schlamm sich darauf festsetzen kann

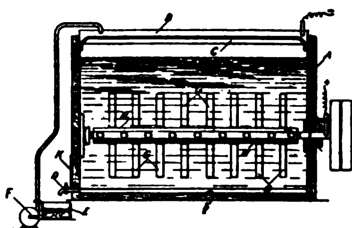


Fig. 167.

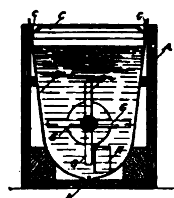


Fig. 168.

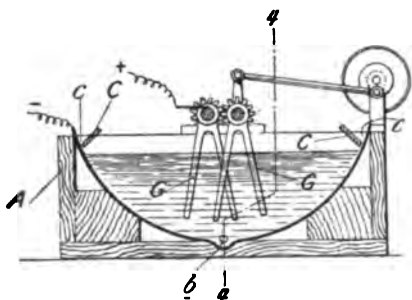


Fig. 169.

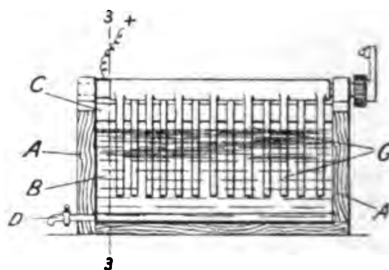


Fig. 170.

Die Nichterfüllung dieser Bedingungen hat zur Folge, dass das Gold in pulveriger, wenig haftender Form niedergeschlagen und in Folge dessen durch die Erztheile wieder mit abgerieben, oder dass es auch chemisch wieder in Lösung tritt. Riecken empfiehlt daher die Verwendung eines langen Holztroges A, welcher so mit amalgamirtem Kupferblech B ausgesetzt ist, dass wenigstens Seitenwände und Boden als wirksame Flächen dienen können. Die Querwände des Troges brauchen nicht mit Kupfer belegt zu sein. Im Boden wird das Kupferblech zweckmässig so ausgetrieben, dass eine Rinne b zum Sammeln und Abführen des überflüssigen Quecksilbers entsteht. Am Rande der Kupferblechauskleidung wird ein zweites Gerinne C vor-

gesehen, welches sich so gegen die Kupferwand legt, dass das in *b* sich sammelnde, durch den Hahn *D* in das Sammelgefäss *E* abfliessende und von hier durch die Pumpe *F* gehobene Quecksilber in dünner Schicht an der Kupferwand hinabzurieseln gezwungen wird. Durch drehbare oder pendelnde Rührwerke *G* wird der Schlamm in Bewegung gehalten. Das Rührwerk ist so eingerichtet, dass die aus Kohlenplatten oder Stäben bestehenden Rührarme *G* als Anode fungiren können, während das Quecksilber bezw. die amalgamirte Kupferplatte als Kathode dient. Als Elektrolyt dienen Cyankalium oder andere Alkalihaloidsalze. Zum Entleeren und Reinigen des Gefässes ist in der einen Querwand nahe am Boden ein gut verschliessbares Mannloch *K* vorgesehen. (Fig. 167—171.)

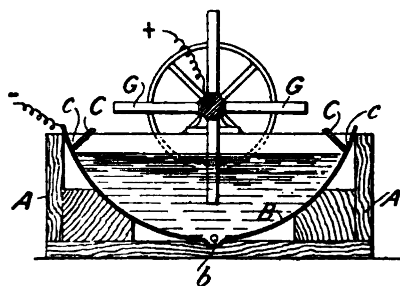


Fig. 171.

b) Chemische Lösung und elektrolytische Fällung.

Der Siemens & Halske-Prozess gewinnt nach einem Berichte von Pauli (Ztschr. f. Elektrochemie 1898, Bd. V, S. 101) zur Extraktion von Sanden, besonders aber zur Lösung und Ausfällung des Goldes aus den feinsten Produkten, welche bei der Pocharbeit fallen, den „Slimes“, immer weitergehende, anerkannte Bedeutung und Ausbreitung. Gegenwärtig steht das Verfahren für Sande in folgendem Umfang auf nachstehenden Werken im Witwatersrand in Anwendung[1]:

Name der Gesellschaft	Zahl der Pochstempel	Sande behandelt in Tons	
		April	Mai
Balmoral G. M. Co.	50	4 500	3 780
Bonanza „ „ „	40	4 944	5 447
Finsberg „ „ „	40	4 025	3 850
Lancaster „ „ „	60	5 685	5 145
May Consol.	100	8 760	3 750
Nourse Deep	30	ca. 2 860	ca. 2 970
Simmer & Jack	240	23 500	25 200
Van Ryn	80	8 190	7 980
Witwaterstand	120	8 160	12 580
Worcester	40	—	—
York	40	3 510	3 510
Rand Central Ore Reduction Co. . . .	—	8 510	2 875

1) Nach dem Bericht der Chamber of Mines.

Im Distrikt Lydenburg (Norden der Republik) arbeiten die beiden nachstehenden Gruben elektrolytisch:

Glymis Lydenburg	15	840	1 008
Transv. G. M. Estates	70	2 373	10 230
Gesammtsumme	925	85 857	88 325

Zur Laugung der beim ausschliesslichen Bestehen des Mc. Arthur-Prozesses für werthlos gehaltenen Slimes wird das Siemens'sche Verfahren zur Zeit auf folgenden Werken angewandt:

Name der Gesellschaft	Zahl der Poch-stempel	April	Mai
Bonanza G. M. Co.	40	—	—
Crown Reef	120	—	3 743
Crown Deep	160	2 880	3 797
Ferreira	80	6 567	2 840
Geldenhuis Deep	190	6 470	5 742
Geldenhuis Estate	120	3 909	4 397
Rose Deep	120	5 568	4 443
Simmer & Jack	240	6 300	6 430
Treasury	40	1 425	—
Village Main Reef	65	910	1 800
Worcester	40	29	—
Rand Central Ore Reduction Works	—	4 755	4 849
Robinson Co.	120	7 247	—
Consolid. Main Reef	40	—	1 945
Gesammtsumme	1 375	46 060	40 986

Bekanntlich ist zur erfolgreichen Amalgamation sowohl, als auch zur Lösung von Gold mit Hilfe von Cyankalium die Abwesenheit „schwieriger" Verbindungen und fremder Metalle erforderlich. — Das Goldvorkommen in der südafrikanischen Republik nun ist in Folge Erfüllung dieser Postulate und durch die ausserordentlich feine Vertheilung des Edelmetalles für beide Zwecke geeignet, wie selten ein Erz. — Auch die Befürchtung, dass hierin eine Aenderung mit zunehmender Teufe eintreten könne, hat sich durch die Natur des Erzes aus den neu aufgeschlossenen Tiefbausohlen von zur Zeit schon über 2400 Fuss (engl.) senkrechter Entfernung von der Oberfläche als nicht bewahrheitet erwiesen.

Es ist in Folge dessen kaum anzunehmen, dass die heute mit so bemerkenswerthem Erfolg betriebene Extraktion noch prinzipielle Aenderungen erfahren wird.

Für die Zwecke der Laugerei von Konzentraten und Sanden entsprechen die beiden rivalisirenden Prozesse in ihrer heutigen hoch-

ausgebildeten Form den Anforderungen an mögliche Leistungsfähigkeit und schliessen dadurch die Wahrscheinlichkeit der Einführung anderer Verfahren aus.

Die Bevorzugung eines der beiden Prozesse für **Sande** hängt ausserordentlich von einer grossen Anzahl von Faktoren ab, die in jedem einzelnen Falle anders liegen mögen; in Folge des günstigen Arbeitens einiger der modernen Siemens'schen Anlagen neigt jedoch die Industrie zur Adoption des elektrolytischen Systems, welches bei der Entgoldung von **Slimes** durch die dabei zu bewältigenden grossen Laugenmengen von geringem Gehalt den einzig-**möglichen** rentablen Weg vorstellt.

Zur Erleichterung der möglichst weitgehenden Einführung des Siemens & Halske-Prozesses auf den südafrikanischen Goldfeldern sind die Licenzabgaben von der Besitzerin des Verfahrens, der Gold Patents Coy., niedrig bemessen; dieselben betrugen zur Zeit des Bestehens der Mc. Arthur-Patente 3%, sind jedoch nach der Annullirung jener auf 2% erniedrigt worden; eine weitere Ermässigung dieser Ziffer ist von der Inhabergesellschaft vorgesehen, so dass von dieser Seite der Ausbreitung des Verfahrens kein Hinderniss im Wege steht.

In der That gewinnt die Elektrolyse, deren Vorzüge hauptsächlich in hoher Leistungsfähigkeit bei der Extraktion und Präcipitation, billigen Kosten des Betriebes und in Erzielung einer leicht scheidungsfähigen Bleibullion bestehen (beim Ankauf von Zinkbullion werden Affinationskosten abgezogen), derart an Boden, dass eine bedeutende Vermehrung der Siemens'schen Anlagen absehbar zu erwarten ist. Ueber dieselben soll seiner Zeit an dieser Stelle wieder berichtet werden.

Becker (Engl. Pat. Nr. 7218 von 1897) hat einen als Spitzkasten ausgeführten Laugeapparat mit einem elektrolytischen Fällgefässe verbunden. In dem Spitzkasten *a* wird das feingepulverte Mineral mit einer Lösung von Cyankalium oder einem sonst geeigneten Lösungsmittel digerirt. Durch ein Pumpwerk *e* wird von der Oberfläche fortwährend die Flüssigkeit abgesaugt und durch das Rohr *e* und durch eine turbinenartige Düse *f* in der Spitze des konischen Behälters in letzteren zurückgepumpt. Durch eingehängte amalgamirte Platten *b* kann ein Theil des Metalls gleich abgeschieden werden. In Verbindung mit dem Lösungsbad steht das Zersetzungsbad *k*, in welches die Lösung, falls sie nicht durch den Hahn *j* in den Behälter *i* abgelassen wird, durch ein passend vertheiltes Röhrensystem *l*, *m*, *d*, *w*, *y*, das Verbindungsstück *p* und durch das Sprengrohr *o* eingeführt

wird. Die Zersetzung kann erfolgen durch Zink oder durch Elektrolyse. In letzterem Fall sind die Elektroden *r* und *u* an einem in die Lösung tauchenden, in den Latten *t* verschiebbaren Rahmen *sv* in der Weise befestigt, dass sie entweder radial vom Mittelpunkt

Fig. 172.

Fig. 173.

Fig. 174.

des Rahmens ausgehen oder Kreisbögen konzentrisch zum Mittelpunkt bilden. Je eine Anode *r* steht zwischen zwei Kathoden *u*. Sämmtliche Elektroden sind aus dem Rahmengestell leicht herausnehmbar. Bei der Bearbeitung der Lösung mittels Zink wird der Rahmen nebst Elektroden entfernt. (Fig. 172—174.)

In dem amerikanischen Patente Nr. 597820 vom 25. Januar 1898 empfiehlt Keith zur Auflösung von Metallen in Erzen, Amalgamationsrückständen und anderen edelmetallführenden Materialien eine Lösung aus Kaliumcyanid und Quecksilbercyanid. Unterwirft man eine solche Lösung der Elektrolyse, so wird neben den Edelmetallen auch Quecksilber niedergeschlagen; es entsteht also ein Amalgam, welches den Vorzug haben soll, dass es sich bequemer von den Elektroden entfernen, und durch Abdestilliren des Quecksilbers auf Edelmetalle verarbeiten lässt.

Ueber den Einfluss der Anodensubstanz bei der Goldfällung kommt Andreoli in einem Artikel an das Engineering and Mining Journal (1898, Bd. **65**, S. 100) auf seine schon mehrfach empfohlene Bleisuperoxydanode zurück, indem er gleichzeitig für die Kathoden Eisenbleche empfiehlt, von denen das Gold durch Eintauchen in geschmolzenes Blei abgelöst werden soll, während die so gereinigten Kathoden dann wieder für den Betrieb brauchbar werden.

Zink.

Eine Arbeit von Foerster und Günther (Zeitsch. f. Elektrochemie, Bd. **5**, S. 16) über die Elektrolyse von Zinkchloridlösungen und über die Natur des Zinkschwammes bestätigt die Ansicht, dass die Bildung des Zinkschwammes nicht eine Folge der Entstehung von Zinkwasserstoff sei, sondern durch die Ausscheidung basischer Zinksalze und durch Zinkoxydhydrat hervorgerufen werde. Letzteres geschieht aber stets dann, wenn neben den Zinkionen Wasserstoffionen in solcher Menge entladen werden, dass dadurch die Konzentration der dabei an der Kathode zurückbleibenden Hydroxylionen das Löslichkeitsprodukt von basischem Zinksulfalt oder -chlorid oder von Zinkhydrat überschritten wird. Scheiden sich diese Salze neben metallischem Zink an der Kathode aus, so stören sie dessen Krystallisation und die Abscheidung eines gleichmässigen Niederschlages, und verursachen die Absetzung lockerer, schwammiger Metallmassen.

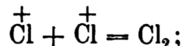
Von grossem Interesse für diese Anschauung ist der Einfluss neutraler Oxydationsmittel in neutraler Zinklösung auf die Schwammbildung. Insofern sie als Depolarisatoren wirken, befördern sie die Entladung von Wasserstoffionen; aber nur wenn der durch ihre Bethätigung in die Lösung zurückgeführte Wasserstoff hier nicht die Konzentration der Wasserstoffionen erheblich erhöht, werden sie auch die Entstehung schwammförmigen Zinks begünstigen. Im anderen Falle wird der in die Lösung an der Kathode im Ionen-

zustand zurückkehrende Wasserstoff mit den hier zurückgebliebenen Hydroxylionen Wasser bilden und den Zinkschwamm verhindern.

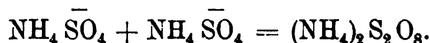
Zu den Oxydationsmitteln der ersteren Art gehören das Wasserstoffsuperoxyd und das Ammoniumnitrat, ersteres bildet mit kathodischem Wasserstoff Wasser, die NO_3-Ionen des letzteren u. a. Ammoniumionen, welche zur Erhöhung der Konzentration der Hydroxylionen an der Kathode beitragen. Mylius und Fromm fanden in ihnen in der That Beförderer der Bildung des Zinkschwamms. Das Wasserstoffsuperoxyd verliert, wie wir fanden, diese Art der Wirksamkeit in schwach saurer Lösung, das Ammoniumnitrat in $^1/_{10}$ normal schwefelsaurer Lösung freilich nicht, offenbar weil das durch Reduktion aus ihm an der Kathode entstehende Ammoniak gegenüber den hier vorhandenen Säuremengen überwiegt.

Neutrale Oxydationsmittel der zweiten Art, welche die Entstehung des Zinkschwamms nicht fördern, ihr vielmehr eher entgegenwirken, sind die Halogene und, wie wir gefunden haben, das überschwefelsaure Ammonium. Dass von ersteren das Chlor die Schwammbildung nicht mehr hindert, sobald keine freien Wasserstoffionen mehr in der Lösung bestehen können, wurde schon oben dargethan.

Das überschwefelsaure Ammonium hat schon Nernst hinsichtlich seiner Entstehung bei der Elektrolyse den Halogenen an die Seite gestellt: in beiden Fällen treten zwei negative Ionen unter Abgabe ihrer Ladungen an die Anode zu Molekülen zusammen:

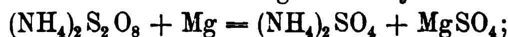


$$\overset{+}{Cl} + \overset{+}{Cl} = Cl_2;$$



$$NH_4\,\overline{SO_4} + NH_4\,\overline{SO_4} = (NH_4)_2\,S_2O_8.$$

Hugh Marshall fand auch, dass eine neutrale Lösung von Ammoniumpersulfat Metalle zu Sulfaten zu lösen vermag und sich in dieser Hinsicht ganz wie etwa eine Lösung von Jodjodkalium verhält:



$$(NH_4)_2S_2O_8 + Mg = (NH_4)_2SO_4 + MgSO_4;$$



$$KJ_3 + Ni = KJ + NiJ_2.$$

Auch seine Wirkungsweise bei der Elektrolyse neutraler Zinksulfatlösungen ist ebenso wie diejenige der freien Halogene dem Verbleiben von $\overline{OH}$-Ionen in der Lösung entgegengerichtet. Wenn das $\overline{S_2O_8}$-Ion mit frei werdendem Wasserstoff in Wechselwirkung tritt, so entstehen 2 $\overline{HSO_4}$-Ionen, bezw. je 2 $\overset{+}{H}$-2 $\overline{\overline{SO_4}}$-Ionen. Jene bilden alsbald mit etwa vorhandenen $\overline{OH}$-Ionen Wasser.

In der That fanden Foerster und Günther, dass auf Zusatz einer ganz neutralen Lösung von überschwefelsaurem Ammonium zu einer

ebensolchen von 250 g Zinkvitriol im Liter bei Elektrolysen mit einer Stromdichte von 1 Amp./qdm nur glattes hellgraues Zink und keine Spur von Zinkschwamm entstand, auch als die Lösung 1 % überschwefelsaures Ammonium enthielt und sie eine Stunde lang dem Einfluss des Stromes unterworfen wurde. Im Gegensatz hierzu zeigt eine neutrale Zinksulfatlösung von obigem Gehalt und bei der gleichen Stromdichte nach Zusatz von 0,025 % H_2O_2 schon nach 10 Minuten deutlich einen Niederschlag von Zinkschwamm auf der Kathode.

Von anderen neutralen Oxydationsmitteln hat nach Schnabel's Angaben Ashcroft im Kaliumchlorat und im Kaliumpermanganat Salze gefunden, welche der Bildung des Zinkschwammes entgegenwirken. Von diesen wird nach den Versuchen des einen von uns Kaliumchlorat im elektrolytisch abgeschiedenen Wasserstoff an einer Zinkkathode nicht reduzirt, so dass es zweifelhaft ist, ob es im vorliegenden Fall als Depolarisator überhaupt wirksam ist.

Kaliumpermanganat sollte nach den obigen Darlegungen in neutraler Lösung die Entstehung von Zinkschwamm befördern, da bei seiner Bethätigung Kalihydrat, also Hydroxylionen an der Kathode entstehen. Bei Gegenwart von 0,1 g $KMnO_4$ in einer neutralen Lösung von 250 g Zinkvitriol in 1 l entstand aber bei Stromdichten von 1—1,5 Amp./qdm kein schwammiges, sondern schön metallisches Zink, so lange Permanganat vorhanden war; dasselbe wurde nur sehr langsam reduzirt. Dabei scheidet sich Mangansuperoxyd ab, welches Zinkoxyd zu binden und mit sich zu reissen vermag, so dass es dadurch vielleicht daran verhindert wird, störend in die Krystallisation des Elektrolytzinks einzugreifen. Hier liegen die Dinge jedenfalls noch nicht ganz klar.

Die Ausführungen Höpfner's über die hüttenmännische und elektrolytische Zinkgewinnung gelegentlich seines oben unter Kupfer schon erwähnten Vortrages bedürfen stellenweise der Berichtigung. Zinkverluste von 15 bis 20 % in den Hüttenwerken können doch nicht als Norm angesehen werden; in gut geleiteten Werken wird ein Verlust von 10 % kaum überschritten. Diese Verluste werden aber auch bei der Laugerei für die elektrolytische Verarbeitung durchweg erreicht und vielfach überschritten. Vollständig richtig war es aber von Höpfner, darauf hinzuweisen, dass die hüttenmännischen Anlagen nur reiche Erze verarbeiten können, und dass bei der Angabe der hier stattfindenden Metallverluste nie darauf Rücksicht genommen wird, dass schon bei der mechanischen Aufbereitung der Erze 10 bis 20 % des darin enthaltenen Zinkes wegen des verlangten hohen Anreicherungsgrades verloren gehen.

Nach Ermessen des Referenten unterliegt es in Uebereinstimmung mit Höpfner keinem Zweifel, dass die Verarbeitung armer Zinkerze durch Rösten, Laugerei und Elektrolyse trotz der Misserfolge in Duisburg und Fürfurth praktisch und besonders auch ökonomisch durchführbar ist. Worin die Ursache der bisherigen Misserfolge in Duisburg und Fürfurth zu suchen ist, entzieht sich natürlich, da die Betriebsbücher der genannten Anlagen der Oeffentlichkeit nicht zugänglich sind, der Möglichkeit einer Erörterung.

Ashcroft hielt nach „Electrician" (1898, Bd. **41**. S. 554) vor der London Institution of Mining and Metallurgy einen Vortrag, in welchem er die Gründe für den Misserfolg seines Verfahrens Anderen in die Schuhe zu schieben sucht.

Uns war, wie frühere Berichte in den vorhergehenden Bänden dieses Jahrbuches zeigen, der unausbleibliche Misserfolg der unrichtigen Arbeitsweise seit ihrem ersten Bekanntwerden verständlich. Eine ausführliche Uebersetzung von Ashcroft's Vertheidigungsschrift brachte Referent dieses Abschnittes in der Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. V. S. 188, auf welche verwiesen sein mag.

Cowper-Coles tadelt das Verfahren von Siemens & Halske, um dann ein eigenes zur Beseitigung der Schwierigkeiten in der Verarbeitung von Zink, Blei und Silber haltenden Erzen zu empfehlen (Industries and Iron 1898, Bd. **25**. S. 49). Der Weg, welchen Cowper-Coles vorschlägt, ist versuchsweise schon oft genug betreten worden: „Sulfatisierendes Rösten, Auslaugen mit Schwefelsäure, Elektrolyse der Lösung, Verschmelzen des Rückstandes auf Blei und Silber." Auf die Schwierigkeiten aber einzugehen, welche sich der Durchführung einer gewiss nahe liegenden Arbeitsweise entgegenstellten, hat Cowper-Coles vermieden. Sie sind ihm wohl erst nachträglich aufgestossen und geben ihm jetzt Gelegenheit, über ihre Beseitigung nachzudenken?

Die Entfernung der letzten Wasserreste aus geschmolzenem Chlorzink will Lyte (Engl. Pat. Nr. 11 190 von 1897), wie schon Lorenz vorschlug, durch Elektrolyse erreichen. Er arbeitet bis zum Austreiben des Wassers mit einer Zinkanode.

Zinn.

Bohne (D. R. P. Nr. 96 198) will aus den beim hüttenmännischen Zinnerzschmelzen mit Gehalten von noch 4 % Zinn abgesetzten Schlacken das Zinn in folgender Weise ausbringen:

Die Schlacken, sowohl diejenigen, die vom Verschmelzen reiner, als auch solche, die von der Verarbeitung minderwerthiger Zinnerze

erfolgt sind, werden in granulirtem Zustande unter zeitweiligem Umrühren ausserordentlich leicht und in sehr kurzer Zeit mit heisser verdünnter Schwefelsäure behandelt. Es resultirt ein theils aus gallertartiger, theils aus körniger Kieselsäure bestehender Rückstand mit 0,5 bis 0,8 % Zinn und eine Zinn und Eisen haltige, schwefelsaure Lauge. Aus letzterer fällt man zuerst das Zinn elektrolytisch und lässt den Eisenvitriol sich dann nach gehörigem Eindampfen der Lauge aus derselben auskrystallisiren.

Der erwähnte 0,5 bis 0,8 % Zinn haltende Rückstand gelangt wieder in die Schmelzflammöfen. Da die Heerde dieser Oefen mit Quarzsand aufgestossen resp. aus solchem hergestellt werden, so kann man jeden Rückstand dazu mit verwenden, indem man ihn trocknet, einen Theil desselben mit 2—3 Theilen frischen Quarzsandes mischt und diese Mischung als Handmaterial in die Flammöfen einträgt.

Das Granuliren der Erzschlacke wird ausserordentlich leicht in der Weise ausgeführt, dass man dieselbe, sobald das im Flammofen befindliche Erzquantum gut eingeschmolzen ist, von der Oberfläche des Metallbades in ein vor dem Ofen neben dem Zinnabstechkessel aufgemauertes Wasserbassin fliessen lässt. Das Zinn wird sodann in einem Zweiggerinne nach dem Abstichkessel geführt. Beim Verschmelzen der Zinnerze oder Umschmelzen der Schlacke im Schachtofen kann man die Schlacke über eine Schlackentrift in ein Wasserbassin leiten.

Die fein granulirte und eventuell gesiebte Schlacke bringt man in mit Bleiblech ausgefütterte Holzkästen, um sie hier der Behandlung mit heisser verdünnter Schwefelsäure zu unterwerfen.

Der Löseprozess wird leicht ausgeführt unter Anwendung z. B. eines Körting'schen Rührapparates. Es wird in sehr kurzer Zeit eine Erwärmung der Schwefelsäure auf 60—70° erzielt, die zum Aufschliessen der Schlacke vollkommen genügt.

Nach gehörigem Verdünnen und nach dem Erkaltenlassen der Lauge, die das Zinn und Eisen aus der Schlacke aufgenommen hat, filtrirt man sie oder drückt sie durch eine Filterpresse und unterwirft sie nun der Entzinnung durch den elektrischen Strom.

Behufs Gewinnung des Zinns auf trockenem Wege aus den Schlacken vom Zinnerzschmelzen muss denselben ein gewisser Prozentsatz metallischen Eisens zugesetzt werden. Es erfolgt metallisches Zinn und eine Legirung von Zinn und Eisen, die sogenannten Härtlinge. Letztere sind nur zum Theil, wie bekannt, insofern zu verwerten, als sie an Stelle von metallischem Eisen beim Schlackenschmelzen im Flammofen zugeschlagen werden. Die übrig bleibenden

Härtlinge werden sich nach und nach zu einem Haufwerke ansammeln, ohne dass das Zinn aus ihnen auf trockenem Wege gewonnen werden kann.

Die Trennung des Zinns und Eisens aus diesen Härtlingen kann nun mit der Entzinnung der bei der Behandlung der Zinnschlacken mit Schwefelsäure erhaltenen zinn- und eisenhaltigen Lauge auf die Weise kombinirt werden, dass man die Härtlinge in granulirtem Zustande als Anodenmaterial verwendet.

Wolfram.

Ein Wolframamalgam erhielt Ferée bei der Elektrolyse einer Lösung von Wolframsäure in Flusssäure mit einer Quecksilberkathode. Dasselbe hinterlässt beim Erhitzen im Vakuum pyrophores Wolframmetall, welches in einer Atmosphäre von Stickoxyd und von Schwefeldioxyd schon in der Kälte weissglühend, in einer solchen von Kohlenoxyd und von Schwefelwasserstoff bei gelindem Erwärmen rothglühend wird. — (Soc. chim. de Paris, sect. Nancy **23**. 2, 1898.)

Kobalt und Nickel.

Bei der Elektrolyse von Kobalt- und Nickelsalzen fanden Coehn und Salomon (Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. **4.** S. 501) dass nur das elektrolytisch abscheidbare Kobaltsuperoxyd, nicht aber das Nickelsuperoxyd erhalten wird. Eine Nachprüfung der über „Nickelsuperoxyd" vorhandenen Angaben (Wiedemann, Elektricität II, S. 507) zeigte, dass man es hier stets mit Kobaltsuperoxyd zu thun hatte.

Auf diese Thatsache stützt sich nun ein den Genannten patentirtes (D. R. P. Nr. 102 370) Trennungsverfahren der beiden Metalle, für analytische Zwecke, sei es zur technischen Gewinnung des Kobalts. Erfüllt man lediglich die eine Bedingung, die Verhältnisse so zu wählen, dass sich überhaupt ein Superoxyd bilden kann, so wird aus einer Lösung von Kobalt- und Nickelsalzen das Kobalt als Superoxyd auf der Anode abgeschieden. Mit Vortheil gelangen Lösungen der Sulfate und Nitrate zur Verwendung.

Der Superoxydbildung entgegen wirkt z. B. überschüssiges Alkali, bei dessen Anwesenheit völlig andere Vorgänge eintreten (s. D. R. P. Nr. 64 251).

Um alles Kobalt aus der Lösung als Superoxyd zu gewinnen, muss man die metallische Abscheidung an der Kathode verhindern. Dies geschieht durch den Kunstgriff, welcher auch bei der Bleisuperoxydabscheidung mit Vortheil angewendet wird, dass man nämlich die Lösung eines leichter abscheidbaren Metalles, z. B. Kupfer,

zusetzt, dann scheidet sich während des Prozesses Kupfer an der Kathode ab, Kobaltsuperoxyd an der Anode, während Nickel in Lösung bleibt. Alle Bedingungen für Spannung, Stromdichte, Temperatur u. s. w., welche nicht direct eine Superoxydbildung verhindern, sind für das Verfahren brauchbar.

Um auch kleinere Nickelkörper (*a*), z. B. das bekannte Würfelnickel, direkt elektrolytisch verarbeiten zu können, werden dieselben nach dem D. R. P. Nr. 96432 von Caming in

Fig. 175.

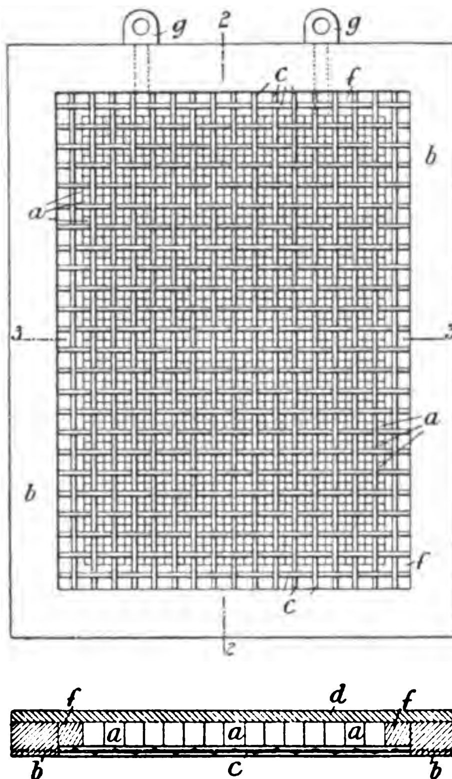
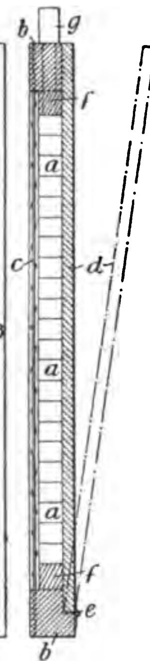


Fig. 176.



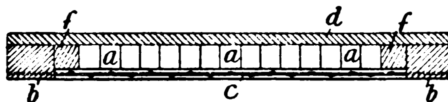


Fig. 177.

einem Rahmen *b* vereinigt. Die Vorderseite dieses Rahmens ist von einem Latten- oder Gitterwerk *c* gebildet, während die Rückseite *d* eine Platte sein kann, die mit Scharnieren *e* oder dergl. drehbar befestigt ist. Ein Innenrahmen *f* aus Kohle, welcher die Würfelplatte umschliesst, ist innerhalb des Rahmens *b* angeordnet und bildet nach aussen herausragende Verbindungsstücke *gg*, welche vortheilhafte Durchbohrungen besitzen, so dass an diesen Augen die Anoden

an den Anodenstäben mittels Haken einfach aufgehängt werden können. (Fig. 175—177.)

Eisen.

Gin und Leleux beschreiben in der Revue Technique 1898, S. 42 ein neues Verfahren zur Herstellung von reinem Eisen durch Entkohlung von Gusseisen im elektrischen Ofen unter gleichzeitiger Gewinnung von Calciumcarbid, welches vom praktischen Gesichtspunkte aus nicht ernst zu nehmen ist.

Zur Darstellung einer Legirung von Eisen mit mindestens 5% Titan, der ein hoher Grad von Zähigkeit nachgerühmt wird, empfiehlt Rossi (U. S. A. P. Nr. 609466 und 609467) Titansäure, Rutil, Ilmenit oder andere titanhaltige Erze oder Schlacken in geeigneten Mengenverhältnissen mit Guss- oder Schmiedeeisen oder mit titanhaltigem, möglichst siliciumfreiem Eisenerz unter Zusatz von etwa 5% Kohle

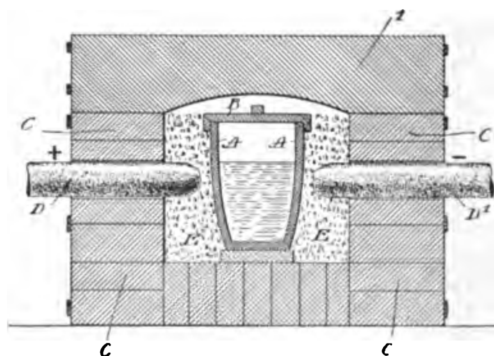


Fig. 178.

im elektrischen Ofen zusammen zu schmelzen. Die Titanverbindung wird durch die glühende Kohle reduzirt, aber nur bei Gegenwart von metallischem Eisen. Je nach den Mengenverhältnissen erhält man nach diesem Verfahren Legirungen, deren Ti-Gehalt zwischen 5 und 27,5%, deren Fe-Gehalt zwischen 59 und 90% schwankt. Der elektrische Ofen, in dem der Prozess ausgeführt wird, setzt sich zusammen aus einem Gemäuer *C* aus Magnesitstein mit Deckel *F*. Das Innere des Ofens ist mit zerkleinerter Holzkohle *E* ausgefüllt, in welche der Graphittiegel *A* eingesetzt wird. Letzterer wird mit dem titanhaltigen Eisengemenge beschickt und mit dem Deckel *B* verschlossen. Zwei Kohlenstäbe *D* frühren durch die Seitenmauern *C* in die Holzkohle und bringen letztere zum Glühen; das Eisen im Tiegel *A* schmilzt und tritt mit dem durch die Hitze reduzirten Titan zu der Legirung zusammen. (Fig. 178.)

Deutsche Patente.

Bohne, Verarbeitung der Schlacken von Zinnerzen. Nr. 96198 von 1897.

Placet, Verfahren zum Reinigen von Aluminium. Nr. 96233 von 1896.

Becker, Verfahren zur Auslaugung und Amalgamation von Edelmetallen. Nr. 96234 von 1897.

Goldschmidt, Verfahren zur Herstellung von Metallen und Metalloiden. Nr. 96317 von 1895.

Rathenau & Sutter, Einrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Alkali- und Erdalkalimetallen. Nr. 96672 von 1896.

Campbell & Kerry, Röstverfahren für edelmetallhaltige Erze. Nr. 96673 von 1897.

Grosse-Bohle, Fällung von Kobalt und Nickel durch Zink. Nr. 97114 von 1898.

Peter Langen Sohn, Trennung von Metallgemengen. Nr. 97737 von 1895.

Ganclin, Verarbeitung von Schwefelblei und Schwefelsilber. Nr. 97943 von 1897.

The Mudros Syndicate Limited, Verfahren und Vorrichtung zur Extraktion und Amalgamation von Edelmetallen aus Erzen oder armem Zwischengut. Nr. 98080 von 1897.

Armstrong, Verfahren für die Behandlung von zusammengesetzten Erzen, Steinen und anderen Metallsulfiden. Nr. 98279 von 1896.

Aschermann, Verfahren zur Gewinnung von Metallen oder Metalllegirungen mit Hilfe des durch Patent Nr. 94405 geschützten Verfahrens. Nr. 99342 von 1898.

Storer, Nickelgewinnung. Nr. 100142 von 1897.

de Bechi, Behandlung von kupfer-, zink- und bleihaltigen Erzen. Nr. 100242 von 1897.

Jacob, Behandlung eisen-, kupfer-, blei- und zinkhaltiger Rückstände. Nr. 100425 von 1898.

Bohon, Edelmetalle. Nr. 100478 von 1898.

Röder, Ablösung von Kupfer oder Nickel von Eisen oder Stahl. Nr. 100975 von 1898.

Hoepfner, Metall- insbesondere Zinkgewinnung. Nr. 101177 von 1895.

Landsberg, Röstofen. Nr. 101247 von 1898.

Liebmann, Darstellung von Beryllium. Nr. 101326 von 1898.

Wolfram, Alkalimetalle. Nr. 101374 von 1898.

Amerikanische Patente.

Sämmtlich von 1898.

Oppermann, Gold. Nr. 596535.

Garretson, Verarbeitung komplexer Erze. Nr. 596747.

Carpenter, Scheidung und Reinigung von Metallen. Nr. 597139.

Heiligendörfer, Chloration von Silbererzen. Nr. 597238.

Garretson, Steinschmelzen. Nr. 596991.

Keith, Gold und Silber. Nr. 597820.

Andreoli, Gold- und Silberfällung. Nr. 598193.

Höpfner, Apparat zur Zinkgewinnung. Nr. 598180.

Woolfoord, Edelmetalle aus Erzen. Nr. 598721.

Weed, Gold. Nr. 599819.

Griesche, Edelmetalle. Nr. 599701.

Placet, Aluminium. Nr. 600268.

Ashcroft, Erze. Nr. 600351.

von Siemens, Gold aus Erzen. Nr. 601068.

Newhouse, Bettles & Weir, Metalle. Nr. 601201.

Evans, Legirung. Nr. 601338.

Etard, Verarbeitung von Erzen, welche Gold, Silber und Kupfer enthalten. Nr. 601640.

Stephens, Lösungsmittel für Gold aus Erzen. Nr. 602526.

Storer, Nickel. Nr. 603797.

Hebans, Edelmetalle. Nr. 603904.

Currie, Verarbeitung von Erzen. Nr. 604137.

Morgan u. Parker, Verfahren und Apparat zum Scheiden und Rösten von Erzen. Nr. 605001.

Schneider, Ofen zur Blei- und Zinkgewinnung. Nr. 605802.

Andreoli, Herstellung von Amalgamen. Nr. 605835.

Sinding-Larsen, Extraktion von Metallen. Nr. 607287.

Danckwardt, Gewinnung von Alkalimetallen aus ihren Chloriden. Nr. 607506.

Marino, Elektrolyt. Nr. 607646.

Rossi, Eisen- und Titanlegirung. Nr. 609466.

Aschermann, Trennung von Metallen und Metalloxyden. Nr. 610014.

Köhler, Verarbeitung von Zink- und Kupfererzen. Nr. 611917.

von der Linde, Trennung von Metallen. Nr. 612250.

Griffith, Kemplen & Coppée, Reinigen und Härten von Aluminium. Nr. 612161.

Burton, Trennung von Metallen und Erzen. Nr. 614927.

Englische Patente.

Etard, Gold, Silber, Kupfer aus Erzen. Nr. 880 von 1897.

Wichmann, Gold aus Erzen. Nr. 1778 von 1897.

Soden, Verfahren und Apparat zur elektrischen Verarbeitung von Erzen. Nr. 22203 von 1897.

Hodgson, Gold aus Erzen. Nr. 1508 von 1897.

Dumoulin, Verfahren und Apparat zur elektrolytischen Fällung von Kupfer und anderen Metallen auf rotirenden Kernen. Nr. 2710 von 1897.

Becker, Edelmetalle. Nr. 7218 von 1897.

Angel, Verarbeitung von Zink- und Bleierzen. Nr. 1034 von 1897.

Preston, Verarbeitung von Gold-, Silber- und Nickelerzen. Nr. 6051 von 1897.

Dumoulin, Apparat zur Kupferfällung. Nr. 2711 und 2712 von 1897.

La Société des Cuivres de France, Kupfer. Nr. 7021 von 1897.

Rudolphs u. Landin, Metalle aus Erzen. Nr. 28896 von 1897.

Wolff, Aluminium-, Magnesium- und Zinkamalgame. Nr. 2350 von 1897.

Zingsom u. Hartley, Metallfällapparat. Nr. 3526 von 1897.

Ashcroft, Verarbeitung zinkführender Erze durch vereinigte Elektrolyse und Laugerei. Nr. 7532 von 1897.

Cassel u. Hinman, Gold aus Erzen. Nr. 7555 von 1897.

Dobell, Schmelzgefässe zur Metallraffination. Nr. 10715 von 1897.

Lyte, Elektrolyse von Chlorzink. Nr. 11190 von 1897.

Weil, Quintaine u. Lepsch, Vernickeln von Aluminium. Nr. 12691 von 1897.

Angel, Verarbeitung sulfidischer Erze. Nr. 9409 von 1897.

Greenfield, Metallfällung. Nr. 21976 von 1897.

Weil u. Levy, Versilbern von Aluminium. Nr. 22961 von 1897.

de Bechi, Verarbeitung von innig verwachsenen Kupfer-, Zink-, Bleierzen. Nr. 285 von 1898.

Denny, Extraktion von Gold aus Erzschlämmen und Aufbereitungsrückständen. Nr. 28013 von 1897.

Smith, Edelmetalle. Nr. 3807 von 1898.

Jones, Gewinnung von Zink aus Erzen. Nr. 4296 von 1898.

Swinburne, Verarbeitung von sulfidischen Erzen. Nr. 10829 von 1897.

Wetherwax, Verarbeitung von Gold- und Silbererzen. Nr. 14392 von 1897.

The Electrical Copper Co., Erzeugung von Metallniederschlägen auf rotirender Kathode. Nr. 20486 von 1897.

Böttger, Entphosphorirung von Metallen. Nr. 14909 von 1897.

Wetherwax, Verarbeitung von Golderzen. Nr. 15674 von 1897.

Pelatan, Gewinnung von Gold und Silber aus ihren Erzen. Nr. 22256 von 1897.
Minck, Schmelzofen für Legirungen. Nr. 9717 von 1898.
Aschermann, Gewinnung von Metallen und Legirungen im elektrischen Ofen. Nr. 7423 von 1898.
Lockwood, Amalgamirverfahren. Nr. 17386 von 1897.
Wigg & Ballard, Wiedergewinnung von Zink. Nr. 18217 von 1897.
Pead, Filtration von goldhaltigem Erzstaub. Nr. 11002 von 1898.
Johnson, Metallerze. Nr. 4443 von 1898.
Acker, Legirungen. Nr. 6637 von 1898.
Secrétan, Aluminiumlegirung. Nr. 24267 von 1897.
von der Linde, Trennung von Metallen. Nr. 25246 von 1897.
Cowper-Coles, Metallgewinnung aus Zinkerzen. Nr. 5943 von 1898.
Stassano, Gewinnung von Eisen und Stahl und deren Legirungen. Nr. 11604 von 1898.
Dumoulin, Metallniederschlag auf rotirender Kathode. Nr. 13861 von 1898.
Hilberg, Metalle aus ihren Halogenverbindungen. Nr. 16659 von 1898.
Rossi, Mc Naughton u. Edmonds, Titanlegirungen. Nr. 18127 von 1898.
Feit, Verarbeitung edelmetallhaltiger Bleierze. Nr. 16735 von 1898.
March, Goldgewinnung. Nr. 27508 von 1897.
Mond, Nickel aus Nickelkarbonyl. Nr. 1106 von 1898.
Richardson, Metallgewinnung aus Erzen. Nr. 29572 von 1897.
Secrétan, Aluminium-Nickelbronze. Nr. 5538 von 1898.

Galvanotechnik.

Ausführliche Angaben über elektrolytische Reinigung von Metallflächen für galvanische Arbeiten giebt Burges in El. World, 1898, Bd. 32, S. 445. Eine deutsche Uebersetzung dieser Mittheilungen ist in der Ztschr. f. Elektrochemie Bd. V, S. 333 veröffentlicht.

Sehr lebhaft ist das Interesse der Galvanotechniker für die Herstellung gut haftender Ueberzüge auf Aluminiumgegenständen. Es scheint dies auch vereinzelt schon mit bestem Erfolge gelungen zu sein. Referent ist im Besitze eines vernickelten Aluminiumlöffels, der sich bei fortwährender Benutzung vorzüglich hält. Das Verfahren, nach welchem diese Vernickelung erhalten wurde, ist im Besitze der Firma Oscar Kopp-Paris.

Nach der englischen Patentschrift von Weil, Quintaine und Lepsch (Nr. 12691 von 1897) erhält man gute Ueberzüge, wenn man den Bädern bestimmte Mengen einer Zuckerart, besonders Rohr-, Milch- oder Malzzucker, zusetzt. In gleicher Weise lässt sich auch das Verkupfern, Kobaltiren, Vergolden und Versilbern ausführen.

Zusammensetzung des Nickelbades.

Wasser	27 Liter,
Nickelammoniumsulfat	3,4 kg,
Ammoniumsulfat	1,1 „
Milchzucker	135 g.

Das Bad kann heiss oder kalt gebraucht werden; am besten bei 60° C.

Folgende Vorschrift wird für ein Goldbad gegeben:

Wasser	5,4 Liter,
phosphorsaures Natron	45 g,
Natriumsulfit	3 „
Chlorgold	3 „
Salmiakgeist	3 „
reines Cyankalium	1,5 „
Milchzucker	18 „

Mit diesem Bade kann heiss oder kalt plattirt werden.

Silberbad:

Wasser	5,4 Liter,
Silbernitrat	68 g,
Cyankalium	68 „
Salmiakgeist	90 „
Milchzucker	3 „

Dieses Bad wird am besten kalt angewandt, wie auch das folgende Kupferbad:

Wasser	9 Liter,
Kupfervitriol	158 g,
Ammoniumsulfat	45 „
Milchzucker	12 „

In jedem Falle lässt sich der Milchzucker durch Rohrzucker, Malzzucker oder Raffinose ersetzen.

Beim Nickelbade lassen sich die beiden Sulfate durch die entsprechenden beiden Chloride oder beiden Nitrate ersetzen.

Die Bäder können sowohl alkalisch, wie auch neutral oder sauer reagiren.

Eine Patentschrift von Weil und Levy (Engl. Pat. Nr. 22 961 von 1897) empfiehlt den Zusatz von gewissen organischen Substanzen, die auch als photographische Entwickler Anwendung finden, zu der alkalisch gemachten Lösung. Als solche Substanzen werden besonders die mehrwerthigen aromatischen Phenole Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Gallussäure und Tannin, ferner Oxalsäure, Weinsäure

und Milchsäure und ihre Salze verwendet. Die Operation lässt sich auch im neutralen oder sauren Bade ausführen.

Zum Versilbern wird ein Zusatz von Brenzcatechin oder Hydrochinon gewählt; das Bad hat folgende Zusammensetzung:

Wasser	5,4 Liter,
Silbernitrat	68 g,
Cyankalium	68 „
Salmiakgeist	900 ccm,
Brenzcatechin oder Hydrochinon	8 g.

Mit diesem Bade wird kalt versilbert.

Zum Verkupfern dient folgende Lösung:

Wasser	18 Liter,
krystall. Kupferchlorid	450 g,
Salmiakgeist	540 „
Cyankalium	495 „
gallussaures oder pyrogallussaures Ammonium	68 „

Dieses Bad kann kalt oder heiss angewandt werden, am zweckmässigsten bei einer Temperatur von 38° C.

Beim Vergolden wird der Gegenstand vorher verkupfert. Die Behandlung der Gegenstände vor und nach dem Ueberziehen ist dieselbe wie bei dem gewöhnlichen Verfahren.

Die Plattirung lässt sich in diesen Bädern sowohl durch einfaches Eintauchen als durch Elektrolyse bewerkstelligen.

Zur Massengalvanisirung kleiner Gegenstände sind mehrere recht brauchbare Apparate entstanden, unter denen diejenigen von Boissier (U. S. A. P. Nr. 611 100), Hartley (Engl. Pat. Nr. 3526 von 1897), Langbein (Engl. Pat. Nr. 885 von 1898) und Nash (Engl. Pat. Nr. 14 708 von 1897) hervorzuheben sind. Ausführliche Beschreibungen und Abbildungen dieser Apparate sind in Bd. V der Zeitschrift für Elektrochemie enthalten, auf die wir verweisen möchten, um hier einige der dort nicht berücksichtigten Apparate einzufügen.

Potthoff's Apparat, Drähte mit Metallüberzügen zu versehen, verdient ebenfalls alle Beachtung. Eine Abbildung mit Beschreibungen nach dem U. S. A. P. Nr. 603 286 findet sich in Bd. V der Zeitschr. f. Elektrochemie, S. 202.

Einen recht brauchbaren Apparat für Handgebrauch hat Holloway in der englischen Patentschrift Nr. 17 837 von 1897 angegeben. Ein Gefäss a, dessen Boden eine rechtwinklige von einem Filzstück e durch eine Schnur e_1 bedeckte Oeffnung a_2 trägt, wird durch das Ansatzrohr a_1 mit Metalllösung gefüllt. Eine als Anode dienende Metallplatte c hängt, durch Schrauben c_2 an dem

Bolzen c_1 befestigt, in der Oeffnung a_2, ohne jedoch die Filzplatte zu berühren. Der Bolzen a ist durch Schrauben und Scheiben $d d_1 d_2$ mit den Seitenwänden des Gefässes verschraubt. Der Strom wird durch die Schrauben und den Bolzen zugeleitet. Der ganze Apparat wird über die mit dem negativen Pol verbundene Metallfläche geführt

Fig. 179.

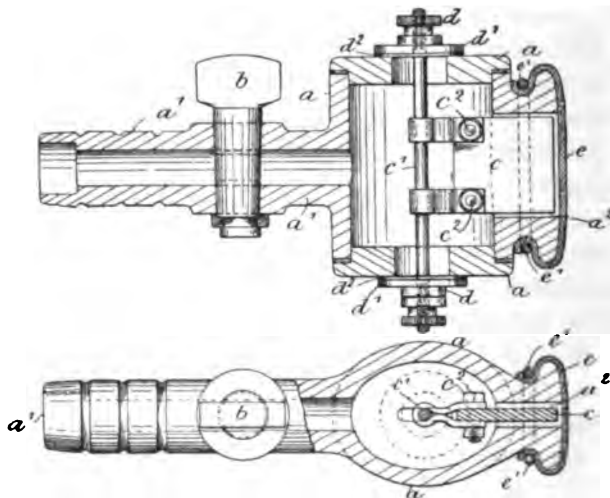


Fig. 180.

und die Flüssigkeit mittels des Hahnes b in langsamem Strom durch a_2 und e abgelassen. Die Metallfläche überzieht sich infolge der Zersetzung der Lösung mit einer Schicht des gelösten Metalls.

Um Holzgegenstände mit gut haltenden Metallüberzügen zu versehen, wird nach Mittheilungen von Burges (El. World 1898, Bd. 32, S. 113) der Gegenstand kurze Zeit in heisses Paraffin getaucht, welches rasch in die Poren eindringt. Durch Einlegen in Ligroin wird das Paraffin dicht an der Oberfläche des Holzes wieder aufgelöst, und die Poren daselbst werden wieder zur Wasseraufnahme befähigt. Der Gegenstand wird sodann in eine gesättigte Lösung von Kupfersulfat getaucht und scharf getrocknet, so dass die Fasern der Oberfläche von Kupfersulfat durchsetzt sind. Dieses wird durch Behandlung mit H_2S (in Gasform oder in wässriger Lösung) in Schwefelkupfer CuS übergeführt; die Oberfläche des Holzes ist demnach jetzt mit CuS überzogen, und dieses wird dadurch in metallisches Kupfer übergeführt, indem man um den Gegenstand einen dünnen Draht in centimeterweiten Windungen wickelt und das Ganze als Kathode in eine Kochsalzlösung taucht. Durch den Strom wird an der Kathode Wasserstoff frei, der in statu nascendi allmählich

das CuS zu Cu reduzirt, unter Bildung von H_2S. Bei genügender Stromdichte dauert dieses Verfahren 10 Minuten. Der Gegenstand kann nunmehr sofort verkupfert oder vernickelt werden. Der Niederschlag haftet vollkommen fest an der Holzfläche an, und das Verfahren hat den Vorzug der Billigkeit gegenüber den älteren bekannten Methoden (s. Literaturangaben im Original), welche auf der leichten Reduzirbarkeit von Gold- oder Silbersalzen beruhen.

Dessolle hat in der amerikanischen Patentschrift Nr. 602286 ein Verfahren angegeben, Metallbleche oder flache oder hohle Körper aus Metallblech, wie z. B. Reflektorschirme, Pfannen u. s. w., mit oder ohne Gold- oder Silberplattirung herzustellen, deren Oberfläche fertig polirt ist und keiner weiteren Behandlung bedarf. Zu diesem Zweck wird die Kathode in der Weise präparirt, dass der Metallüberzug nicht haftet und dicht und gleichmässig wird. Die Form der Kathode richtet sich nach der des herzustellenden Gegenstandes. Man überzieht sie zuerst mit einer dünnen Metallschicht, die von der Lösung, mit der gleich darauf operirt wird, nicht angegriffen wird. Soll das Material des Gegenstandes Kupfer sein, so überzieht man die Kathode zuerst mit Platin; für einen Gegenstand aus Silber schlägt man eine dünne Schicht Nickel oder Gold nieder. In allen Fällen muss dieser erste Ueberzug aus einem Metall bestehen, das an seiner Oberfläche Wasserstoff zu okkludiren vermag. Hierzu taucht man die mit Pt, Ni, Au oder einem sonst geeigneten Metall überzogene Kathodenform in schwach angesäuertes oder schwach alkalisches Wasser und leitet unter Benutzung einer unlöslichen Anode während zwei bis drei Stunden einen Strom von $2^1/_2$ bis 3 Volt Spannung hindurch. Die Kathodenfläche okkludirt Wasserstoff in genügender Menge und ist nach dem Poliren gebrauchsfertig.

Die Apparate finden sich in der Zeitschrift f. Elektrochemie (Bd. V, S. 203) abgebildet und näher beschrieben.

Deutsche Patente.

Langbein & Co., Vorrichtung zur Massengalvanisirung sperriger Gegenstände. Nr. 97944 von 1897.

Dessolle, Verfahren zur Vorbereitung von Kathoden zur unmittelbaren Herstellung polirter Metallblätter oder anderer Gegenstände auf elektrolytischem Wege. Nr. 98468 von 1897.

Hartley, Elektroplattirapparat. Nr. 100619 von 1898.

Nauhardt, Versilbern von Aluminium. Nr. 100786 von 1898.

Weil & Levy, Metallüberzüge auf Aluminium. Nr. 100889 von 1898.

Société civile d'études du syndicat de l'acier Gérard, Darstellung von pulverförmigem Metall. Nr. 101375 von 1898.

Nauhardt, Verkupfern und Vernickeln von Aluminium. Nr. 101628 von 1898.

Amerikanische Patente.
Sämmtlich von 1898.

Schäfer, galvanischer Apparat. Nr. 600380.
Dessolle, Verfahren und Apparat zur Metallfällung. Nr. 602212.
Potthoff, galvanotechnischer Apparat. Nr. 603286.
Bishop, elektrische Metallbearbeitung. Nr. 604137.
Rieder, Metallreliefs. Nr. 607484.
Dagoneau, galvanoplastische Zelle. Nr. 609142.
Boissier, Apparat zur Galvanoplastik. Nr. 611100.
Langbein, Massenvernicklung. Nr. 610907.
Hartley, Plattirapparat. Nr. 615699.

Englische Patente.

Nash, Apparat für galvanostegische Zwecke. Nr. 14708 von 1897.
Guise, Elektroplattirapparat. Nr. 6962 von 1897.
Langbein, Apparat für galvanostegische Zwecke. Nr. 885 von 1898.
Krüger, elektrolytische Gewinnung biegsamer und elastischer Körper. Nr. 26102 von 1897.
Holloway, Metallniederschläge. Nr. 17837 von 1897.
Thompson (Wilder), Ueberziehen von Eisen und Stahl. Nr. 11265 von 1898.
Thomas & Thomas, Herstellung von Metallüberzügen auf Stahl oder Eisen. Nr. 23883 von 1897.
Endruweit, Metallisiren von Papier. Nr. 22859 von 1897.
Harris, Galvanisirapparat. Nr. 24884 von 1897.
Bryant, Galvanisirapparat. Nr. 23267 von 1897.
Hartley, Galvanisirapparat. Nr. 24707 von 1897.
Fisher & Round, Galvanisirapparat. Nr. 2684 von 1898.

Anorganische Verbindungen.

Oxyde.

Augenscheinlich bei der weiteren Durcharbeitung des Luckowschen Verfahrens haben O. und H. Strecker (Electrician 1898, Bd. 41, S. 17) eine Reihe von Versuchen angestellt, um die Bedingungen festzustellen, unter denen die elektrolytische Darstellung von Metalloxyden bei möglichst hohem Nutzeffekt und möglichst geringem Kraftverbrauch ausgeführt werden kann. Hierbei sind zwei Faktoren von wesentlichem Einfluss, nämlich das Material beider Elektroden und die Zusammensetzung und Dichte des Elektrolyten. Die beiden Forscher haben, abweichend von der bisherigen Methode, statt zweier Elektroden aus demselben Material solche aus verschiedenen Metallen im Abstand von 1,5 bis 2,0 cm angewendet,

und sie haben in vielen Fällen gefunden, dass hierbei eine weit geringere Spannung zur Zersetzung ausreicht. Die Einzelheiten der Versuchsergebnisse sind in der Zeitschr. für Elektrochemie Bd. V, S. 132 wiedergegeben.

Zur Darstellung unlöslicher Sulfide empfehlen Richards und Roepper (Engl. Pat. Nr. 9637 und 9638 von 1898) ein Verfahren, durch welches an den Elektroden Ionen abgeschieden werden, welche mit der Elektrodensubstanz unlösliche Verbindungen eingehen. Die Methode ist besonders ausgebildet worden zur Darstellung von Metallsulfiden, vornehmlich von solchen, die als Farben Verwendung finden, wie Cadmium- und Antimonsulfid. Zur Gewinnung von Cadmiumsulfid werden zwei Cadmiumelektroden in eine zehnprozentige Lösung von $Na_2S_2O_3$ eingetaucht und ein Strom zugeleitet, dessen Richtung in der Zelle stetig von Zeit zu Zeit wechselt. In Folge sekundärer Wirkung scheidet sich aus der Thiosulfatlösung an der jeweiligen Anode Schwefel ab, das sich in statu nascendi mit dem Cadmium zu CdS verbindet. Durch die bald erfolgende Umkehr des Stromes bildet sich an der nunmehrigen Kathode Wasserstoff, durch dessen Aufsteigen die Schicht von CdS mechanisch abgelöst wird und als Pulver zu Boden fällt. Bei Anwendung zweier Elektroden aus verschiedenem Metall lassen sich Gemische von Sulfiden darstellen, das Mengenverhältniss der einzelnen Bestandtheile desselben lässt sich, je nach der Richtung und der Dauer des Stromes, beliebig verändern.

Nach diesem Verfahren lassen sich alle Metallsulfide herstellen, die in dem Elektrolyten unlöslich sind.

Derselbe Zweck wird erreicht bei Anwendung eines Gleichstroms und von Cadmiumanoden bezw. Kohlenkathoden. Gemischte Sulfide lassen sich hiernach durch Benutzung einer Legirung als Anode herstellen.

Zur Darstellung von Cadmiumsulfid erwärmt man das Bad zur Erzielung einer hellgelben Farbe auf etwa 75° C.; ein Zusatz von 5% Kochsalz hat dieselbe Wirkung und erhöht ausserdem die Leitfähigkeit.

Sulfide.

Krystallisirtes Baryumsulfid erhielt Mourlot, indem er reines amorphes Baryumsulfid oder ein inniges, gepresstes Gemenge von Baryumsulfat mit der berechneten Menge gepulverter Kohle in einem Tiegel oder einer Röhre aus Kohle im elektrischen Ofen 4 bis 5 Minuten lang einem Strome von 900 Ampère und 50 Volt aussetzte. Die geschmolzene Masse erstarrte krystallinisch, bisweilen unter Bildung von Krystalldrusen. Das erhaltene krystallisirte

Baryumsulfid ist in dünnen Schichten farblos, in dicken dunkel und undurchsichtig, zuweilen von anwesenden Eisenspuren bläulich gefärbt; sein spezifisches Gewicht beträgt bei 15° 4 bis 4,3; seine Härte ist geringer als die des Glases. Es ist luftbeständiger und auch gegen andere chemische Einwirkungen widerstandsfähiger als das amorphe Sulfid. Von Sauerstoff und Oxydationsmitteln wird es in der Hitze unter Feuererscheinung vollständig zu Sulfat oxydirt. Bei genügend langem Erhitzen mit überschüssiger Kohle im elektrischen Ofen wird es vollständig in Baryumcarbid übergeführt. Man darf daher bei seiner Herstellung höchstens 5 Minuten erhitzen, muss ziemlich viel Material anwenden und nachher die ässeren Theile der erstarrten Schmelze, welche sich in direkter Berührung mit den Wänden des Kohlentiegels befunden haben, entfernen, da sie stark mit Carbid verunreinigt sind. (Compt. rend. 1898, Bd. 126, S. 643.)

Bei Versuchen zur Elektrolyse von Aluminiumsulfiden entstand ein Produkt, für dessen Zusammensetzung nach Beobachtungen von Regelsberger (Zeitschr. für Elektrochemie 1898, Bd. IV, S. 548) die Annahme nahe liegt, dass man es mit dem Sulfid AlS zu thun hatte.

Carbide.

Die Hauptneuerungen in der Carbidfabrikation liegen vorläufig noch in der Entwicklung der Oefen, welche ja in dem Abschnitte über elektrochemische Apparate eingehende Berücksichtigung gefunden haben. Bemerkenswerth ist dabei, dass die Widerstandserhitzung mehr und mehr Berücksichtigung findet. Auch scheint man von der bisherigen Art der Beschickung der Oefen mit pulverigem Material hier und da zu der Verwendung gröberer Körnungen der Rohstoffe überzugehen. Referent hält auch das Mischen von Kohle und Kalk für überflüssig, bei Widerstandserhitzungsbetrieb sogar für nachtheilig.

Von den patentirten Vorschlägen dürften wohl diejenigen von Hartenstein (U. S. A. P. Nr. 596 749) wenig Aussicht auf Einführung in die Praxis haben. Ein ausführliches Referat über die Patentschrift ist in der Zeitschrift für Elektrochemie Bd. V, S. 46 enthalten.

Hewes (U. S. A. P. Nr. 596999 vom 11. Januar 1898) will die Bildung von Oxyden und Sulfiden, welche dem Calciumcarbide nachtheilig sind, dadurch verhindern, dass er der aus Kalk und Kohlenstoff bestehenden Mischung ein sogenanntes Flussmittel, bestehend aus Mangan-Superoxyd, zusetzt. Es soll durch diesen Zusatz Phosphor und Schwefel in eine Schlacke übergeführt werden, welche nach beendigter Schmelze von dem erstarrten Carbidblocke abgeklopft werden kann.

Eigenartig ist auch die Art und Weise des Schmelzens nach Hewes' Ausführung. Er arbeitet zuerst mit dem Lichtbogen, schmilzt im Innern eines weiten Ofens einen dünnen Kern aus Calciumcarbid. Sobald derselbe die gewünschte Höhe erreicht hat, senkt er die obere Elektrode auf den Calciumcarbidkern, so dass dieser nun zwischen zwei Elektroden als Erhitzungswiderstand eingeschaltet wird. Es wird nun ein so starker Strom durch den Carbidkern hindurchgeschickt, dass er von innen nach aussen durch weitere Erhitzung der Umgebung allmählich anwächst. Es soll auch auf diese Weise die Ausscheidung der Oxyde und Sulfide in eine leichter schmelzende Schlacke befördert werden. Diese Schlacke wird, wie schon erwähnt, von dem nach dem Erkälten erstarrten Carbidblocke abgeklopft.

Hewes will nach einem englischen Patente, welches sich unter dem Abschnitte Elektrothermische Apparate beschrieben findet, dadurch ein für die Acetylenentwicklung besser geeignetes Carbid erhalten, dass er unter die Carbidmischung eine Schicht Koks legt und die Beschickung auch noch mit einer Koksschicht bedeckt. Das schmelzende Carbid soll besonders aus der unten liegenden Carbidschicht noch sehr viel Kohlenstoff aufnehmen, und eine beträchtlich höhere Acetylenausbeute liefern, wie das normale Calciumcarbid des Handels.

Landin (Engl. Pat. Nr. 4033 von 1898) empfiehlt ein Briquettiren der Rohstoffe nach Zusatz von Bindemitteln (z. B. Theer) und Flussmitteln (z. B. $CaCl_2$, BaO, MgO). Gegenüber der Verwendung der Rohstoffe in feinpulverigem Zustande hat das Briquettiren der Beschickung besonders für den Lichtbogenbetrieb entschiedene Vortheile, doch ist dies seit der Existenz elektrischer Oefen schon so oft in Vorschlag gebracht worden, dass darin, auch soweit die Binde- und Flussmittel im Betracht kommen, kaum eine Neuerung zu finden ist. Ob und wo die Briquettirung mit oder ohne Zusatz von Flussmitteln zu empfehlen ist, wird überall ein Rechenexempel sein, sobald die mit einer solchen Arbeitsweise naturgemäss zusammenhängende Ofenfrage gelöst ist.

Dasselbe gilt von dem Vorschlage von Tooth (Engl. Pat. Nr. 8554 von 1898), dessen Carbidmischung zum Zwecke des Briquettirens aus 30 Gewichtstheilen Theer, dem etwa 2 % Zuckersyrup beigemischt sind, und 36 Gewichtstheilen Kalk besteht. Diesem Gemische „können", wie die Beschreibung sagt, noch 10 % Kohlenschlacke oder Kohlenklein beigemischt werden. Ohne den Zucker soll zwar auch Carbid entstehen, das Resultat soll aber nicht so befriedigend sein.

Unsere Kenntnisse über andere Metallcarbide wurden durch mehrere beachtenswerte Untersuchungen erweitert.

Ein Berylliumborocarbid erhielt Lebeau an Stelle des erwarteten Berylliumborids beim Erhitzen eines innigen, unter Zusatz von Alkohol komprimirten und dann auf 150° erhitzten Gemisches von 5 Theilen reiner Beryllerde mit 3 Theilen Bor in Gegenwart von Kohle (in einem Kohlentiegel oder einer Kohlenröhre) im elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 950 Ampère und 45 Volt. Dasselbe bildet eine metallisch-glänzende krystallinische Masse von der Dichte 2,4 und der Zusammensetzung $C_2B_3Be_3$ ($= CB_6 \cdot 3CBe_2$). Es wird von Wasser nicht verändert, enthält also kein Carbid als solches; an der Luft ist es beständig, wird von Sauerstoff bei ca. 700° oberflächlich unter Freiwerden von Kohlendioxyd oxydirt, von den Halogenen in der Hitze in Bor- und Berylliumhaloid und amorphen Kohlenstoff zerlegt. Mineralsäuren, besonders Salpetersäure, lösen es leicht. Es gelang bisher nicht, durch Reduktion von Beryllerde mittels Bor ein kohlenstofffreies Produkt zu erhalten, da es bei der zur Reduktion erforderlichen hohen Temperatur nicht möglich war, Kohlendämpfe von der Substanz fernzuhalten. (Compt. rend. 1898, Bd. 126, S. 1347.)

Die Bildung eines neuen Wolframcarbids von der Formel WoC hat P. Williams bei Versuchen zur Herstellung eines Doppelcarbids des Eisens und Wolframs beobachtet. Dasselbe entsteht neben dem letzteren, wenn man ein inniges Gemenge von 12 Theilen Wolframsäure mit zwei Theilen Kohlenpulver und mit einem grossen Ueberschusse (15 Theilen) von gepulvertem Eisen längere Zeit auf Weissgluth oder besser mittels eines Stromes von 900 Ampère und 45 Volt einige Minuten im elektrischen Ofen erhitzt. Während sich in Abwesenheit von Eisen nur das von Moissan beschriebene Carbid Wo_2C (vergl. Zeitschr. f. Elektrochemie III, 109) bildet, wird in diesem Falle durch das anwesende Eisen der Schmelzpunkt des Gemenges weit unter den Schmelzpunkt des Wolframs herabgedrückt und dadurch die Bildung des neuen Carbids ermöglicht. Die erstarrte Schmelze wird durch Behandlung mit heisser Salzsäure von dem nicht in Reaktion getretenen Eisen befreit; aus dem zurückbleibenden Pulver zieht man die Hauptmenge des (magnetischen) Doppelcarbids mittels eines Magneten aus und entfernt den Rest durch Erhitzen des Pulvers im Chlorstrom und darauf folgendes Schlämmen in Methylenjodid oder Bromoform. Das neue Carbid, welches also doppelt so viel Kohlenstoff als das Carbid Wo_2C enthält, bildet mikroskopische, eisengraue, undurchsichtige, kubische Kryställchen; es ist härter als Quarz, nicht magnetisch und besitzt bei 15° das spezifische Gewicht 15,7. Es ist nur sehr schwer schmelzbar und zerfällt bei

längerem Erhitzen mittels eines Stromes von obiger Stärke im elektrischen Ofen in Kohlenstoff und Carbid Wo_2C. Gegen Wasserstoff, Stickstoff, Wasserdampf, die Halogenwasserstoffe und gegen die Halogene (mit Ausnahme des Fluors) ist es auch bei Rothgluth völlig indifferent. Von Salpetersäure und Schwefelsäure wird es nur sehr langsam angegriffen, von Sauerstoff und Oxydationsmitteln aber in der Hitze ziemlich leicht zu Wolframsäure und Kohlendioxyd oxydirt. (Compt. rend. 1898, I, 126, 1722.)

Moissan (Compt. rend. 1897, Bd. 125, S. 839) fand, dass in Folge seiner grossen Reduktionsfähigkeit Calciumcarbid, wenn es in geschmolzenem Zustande mit den Oxyden carbidbildender Metalle oder mit Kieselsäure zusammengebracht wird, sich mit denselben zu den entsprechenden Carbiden umsetzt. Der nebenher gebildete Kalk wird sogleich wieder unter Aufnahme von Kohlenstoff aus dem Tiegel in Calciumcarbid zurückverwandelt. Auf diese Weise erhielt Moissan durch Zusammenschmelzen von überschüssigem Calciumcarbid im elektrischen Ofen mit den betreffenden Oxyden Aluminiumcarbid, Mangancarbid, Wolframcarbid, Titancarbid, Molybdäncarbid, das Chromcarbid C_2Cr_3 und Siliciumcarbid. Wird dagegen Calciumcarbid mit den Oxyden derjenigen Metalle zusammengeschmolzen, die keine Carbide zu bilden vermögen, z. B. des Bleis, Wismuths oder Zinns, so wirkt es einfach reduzirend. Das Auftreten von Legirungen dieser Metalle mit Calcium wurde in keinem Falle beobachtet.

Alkali- und Chlorverbindungen.

Um die bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen durch Diffusion der Anoden- und Kathodenprodukte auftretenden Uebelstände möglichst einzuschränken, wenden Solvay & Co. nach dem D. R. P. Nr. 100560 in Apparaten mit Quecksilberkathode dasselbe Mittel an, welches Carmichael schon im Jahre 1894 (vergl. Zeitschr. f. Elektroch. **1**. 213 und Jahrb. **1**. 215) für Apparate ohne Quecksilberkathode vorgeschlagen hat, nämlich die Aufrechterhaltung einer Schicht konzentrirter Salzlösung zwischen den Elektroden, besonders aber an der Kathode, während die Anode von einer verdünnteren, aber mit Chlor gesättigten Salzlösung umgeben gehalten wird. Es ist klar, dass sich diese Schichten bei der Verwendung einer Quecksilberkathode, an welcher keine Gasentwicklung stattfindet, leichter aufrecht erhalten lassen, wie im Carmichael'schen Apparate.

Ausführliche Beschreibung mit Abbildungen der Apparate: Zeitschr. f. Elektroch. 1898, **5**. 352.

Sehr interessante Mittheilungen machte Parsons im Journ. of the Am. Chem. Soc. 1898, Bd. 20, S. 868 über die Aetznatron- und Chlorgewinnung nach Le Lueur auf den Werken der Elektrochemical Co. zu Rumford Falls (Maine, U. S. A.). Der Umfang des Artikels gestattet uns leider eine Wiedergabe desselben hier nicht; eine ausführliche Uebersetzung findet sich aber in der Zeitschr. f. Elektrochemie 1898, **5.**, 291.

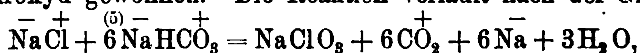
Auch die Mittheilungen von Hargreaves (Eng. and Min. Journ. 1898, S. 611 und Electrician 1898, S. 547, deutsch in Zeitschr. f. Elektrochemie 1898, **5.** 149) über seine Versuchs- und Demonstrationsanlagen zu Widnes mögen der Beachtung empfohlen sein.

In Störmer's Amalgamwaschapparate (D. R. P. Nr. 96386) bewegt sich innerhalb eines Wasserbehälters eine Trommel, deren Mantel aus dünnen Eisenstäben besteht. Letztere heben bei Drehung der Trommel das Amalgam, so dass dasselbe in grosser Oberfläche mit dem Wasser in Berührung kommt.

Wirksamer scheint uns ein Apparat der chemischen Fabrik Elektron zu sein, in welchem das aus dem Elektrolysirraume austretende Amalgam von einem Wasserstrahle erfasst und innerhalb eines Behälters zerstäubt wird. Der Behälter ist mit einer grossen Zahl von Querstäben ausgerüstet, welche das Niederschlagen des mit dem Wasserstoffe und den Wasserbläschen niedergerissene Quecksilber begünstigen sollen. (D. R. P. Nr. 99958.)

Die Arbeiten von Bischoff, Foerster, Oettel, Winteler und Wohlwill, welche die Vorgänge bei der Elektrolyse von Alkalichloriden aufzuklären bestrebt waren, finden sich schon im ersten Theile dieses Bandes berücksichtigt (vergl. S. 186 u. ff.); Vaubel berichtet über ein Verfahren der Darstellung von Chloraten in der Chem.-Zeitung (IV, 1898, Bd. 22, S. 331) Folgendes:

Lässt man durch eine mit Diaphragma versehene Zelle, welche im Anodenraume gesättigt gehaltene Kalium- oder Natriumbikarbonatlösung und im Kathodenraume gesättige Alkalichloridlösung enthält, bei 60 bis 70° den Strom passiren, so wird das zur Anode geführte Chlor vollständig in Chlorat übergeführt, ohne dass sich Chlorid in nennenswerther Menge nebenher bildet. Die zur Chloratbildung nothwendigen 6 Atome Natrium werden dabei in der Kathodenzelle als Hydroxyd gewonnen. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung



$$\mathrm{Na}\overset{-\,+}{\mathrm{Cl}} + \overset{(5)}{6}\,\overset{-}{\mathrm{Na}}\mathrm{H}\overset{+}{\mathrm{CO}_3} = \mathrm{NaClO_3} + 6\,\overset{+}{\mathrm{CO}_2} + 6\,\overset{-}{\mathrm{Na}} + 3\,\mathrm{H_2O},$$

wobei die sich an der Anode ausscheidenden Bestandtheile mit +, die an der Kathode in Freiheit gesetzten mit — bezeichnet sind. Man verwendet zweckmässig eine Stromdichte von 5 bis 10 Ampère

pro Quadratdecimeter. Die Spannung beträgt ca. 5 Volt. Die Stromausbeute beträgt hinsichtlich des Hydroxyds wie auch sonst ca. 90%, hinsichtlich des Chlorats ca. 50%. Bei der Temperatur von 60 bis 70° wird das Bikarbonat nur in sehr geringem Maasse zersetzt. Das an der Anode in Freiheit gesetzte Kohlendioxyd kann zur Darstellung frischen Bikarbonats verwendet werden. — Auf entsprechende Weise lassen sich auch Bromate und Jodate in grosser Reinheit gewinnen. Bei Anwendung niederer Temperaturen bildet sich statt des Chlorats Hypochlorid, ebenfalls ohne dass nebenher Chlorid auftritt. Die so erhaltenen chloridfreien Hypochloridlösungen sind aber nur wenig temperaturbeständig. Soda bezw. Pottasche können in den obigen Fällen das Bikarbonat nicht ersetzen, da bei ihrer Anwendung ausser dem Chlorat auch Chlorid gebildet wird.

Deutsche Patente.

Companie Générale d'Alumine, Exploitation des Brevots F. Raynand, Société Anonyme, Verfahren zur Darstellung von Chlorkali-Chlorammoniumdoppelsalzen. Nr. 97010 von 1896.

Sanderson, Herstellung von Bleiweiss. Nr. 97107 von 1897.

Macdonald, Herstellung von Bleiweissfarben und Blei aus Schwefelblei. Nr. 97288 von 1896.

Pictet, Apparat zur Herstellung von Calciumcarbid. Nr. 97711 von 1896.

The United Alcali Company, Limited, Darstellung von Cyaniden und Sulfocyaniden. Nr. 97896 von 1895.

Meyerhoffer, Verfahren zum Extrahiren von Chlorkalium oder Kaliumsulfat aus natürlichen Mineralien oder sonstigen diese Salze enthaltenden Gemischen. Nr. 98344 von 1896.

Elektrochemische Industrie-Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Verfahren zur direkten elektrolytischen Darstellung unlöslicher oder schwer löslicher Salze. Nr. 99128 von 1897.

Dill, Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Phosphormetallen. Nr. 99225 von 1897.

Aschermann, Verfahren zur Gewinnung von Carbiden mit Hülfe des durch Patent Nr. 94405 geschützten Verfahrens. Nr. 99342 von 1898.

Kayser, Verarbeitung von Bleisulfat. Nr. 99531 von 1898.

Ortt, Erzeugung dunkler elektrischer Entladungen. Nr. 99684 von 1897.

Sinding-Larsen, Verfahren zur Abschwächung der Reaktionsfähigkeit elektrolytisch abgeschiedenen Chlors. Nr. 99767 von 1898.

Meyerhoffer, Chlorkalium und Chlormagnesium aus Carnallit. Nr. 99957 von 1896.

Chemische Fabrik Elektron, Abscheidung des Quecksilbers aus Alkaliamalgam. Nr. 99958 von 1897.

Sartig, Calciumcarbid. Nr. 100139 von 1898.

Solvay, Elektrolyse von Chlorkalium. Nr. 100560 von 1898.

Richards u. Roepper, Schwefelmetalle. Nr. 100876 von 1898.

Becker, Glaserzeugung. Nr. 101176 von 1898.

Haas u. Oettel, elektrolytischer Apparat. Nr. 101296 von 1896.

Vidal, Cyanide und Alkylcyanide. Nr. 101391 von 1898.

Salzbergwerk, Neustassfurt, Permanganat aus Manganat. Nr. 101710 von 1898.

Störmer, Waschapparat für Amalgam. Nr. 96386 von 1897.

Englische Patente.

Kiesewetter, Carbide. Nr. 27744 von 1896.

Woltereck, Bleiweiss. Nr. 19197 von 1897.

Bosca, Behandlung von Calciumcarbid. Nr. 4675 von 1897.

Sanderson, Bleiweiss. Nr. 6324 von 1897.

Eyles Rapelye u. Applegate, Bleikarbonat und Bleisulfat. Nr. 30242 von 1897.

Keene, Calciumcarbid. Nr. 6648 von 1897.

Leede, Calciumcarbid. Nr. 32 von 1898.

Taylor, Cooke und Montgomery, Apparat zur Elektrolyse von Natriumchlorid und andern Salzen. Nr. 6929 von 1897.

Vidal, Cyanide. Nr. 9215 von 1897.

Strecker, unlösliche Salze. Nr. 26921 von 1897.

Strecker, unlösliche Oxyde. Nr. 26923 von 1897.

Hartenstein u. Webər, Nutzbarmachung von Abfallprodukten metallurgischer Oefen. Nr. 224 von 1898.

Memmo, Carbide. Nr. 24077 von 1897.

Dercum, Chromate aus Elementflüssigkeiten. Nr. 3801 von 1898.

Gesner, Eisen-Wasserstofflegirung. Nr. 9403 von 1897.

Davis, Natriumchlorat. Nr. 12534 von 1897.

Landin, Carbide. Nr. 4033 von 1898.

Rosenblum, Rideal und the Commercial Ozone Syndicate, Wasserstoffsuperoxyd. Nr. 12274 von 1897.

Bergmann, Calciumcarbid. Nr. 29384 von 1897.

Wilson, Muma, Unger, Schneckloth, Brosius u. Kuchel, Verfahren und Apparate zur Herstellung von Calciumcarbid. Nr. 7574 u. 7575 von 1898.

Tooth, Calciumcarbid. Nr. 8554 von 1898.

Richards u. Roepper, Metallsulfide. Nr. 9637 u. 9638 von 1898.

Aschermann, Darstellung von Carbiden im elektrischen Ofen. Nr. 7423 von 1898.

Maxim u. Grahan, Calciumcarbird. Nr. 18989 von 1897.

Pictet, Calciumcarbid. Nr. 21508 von 1897.

Lazarus, Calciumcarbid. Nr. 27639 von 1897.

Woods u. Byrom, Carbid. Nr. 14453 von 1898.

Gibbs, Kalisalze. Nr. 24523 von 1897.

Howes, Carbid. Nr. 1985 von 1898.

Oesterreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion, Alkalisalze. Nr. 16129 von 1898.

Hargreaves, Verarbeitung von Sodalösungen. Nr. 21178 von 1898.

Hargreaves, Elektrolysirapparat. Nr. 17161 von 1897.

Bastick u. Thornton, Carbid. Nr. 29008 von 1897.

Bell, Elektrolysirzellen. Nr. 25890 von 1897.

Hewes, Carbid. Nr. 1984 von 1898.

Hewes, Carbid. Nr. 1985 von 1898.

Gearing, Carbid. Nr. 2997 von 1898.

Hewes, Carbid. Nr. 1983 von 1898.

Amerikanische Patente.

Sämmtlich von 1898.

Vidal, Cyanide. Nr. 596641.

Hartenstein, Nutzbarmachung von Abfallprodukten aus Gebläseöfen. Nr. 596704, 596705 u. 596749.

Hewes, Calciumcarbid. Nr. 596999.

Raynaud, Aluminiumchlorid. Nr. 599111.

Störmer, Amalgamwaschapparat. Nr. 600211.

Wiborgh, Phosphate. Nr. 601089.

Wilson, Muma, Unger, Schneckloth, Brosius und Kuchel, Calciumcarbid.

Ashcroft, Verarbeitung von Zinklösungen auf Zinkoxyd. Nr. 602295.

Richards u. Röpper, elektrolytische Herstellung chemischer Verbindungen. Nr. 602872.

de Chalmot, Eisensilicide. Nr. 602975 und 602976.
Richards u. Röpper, Herstellung von Metallsulfiden durch Elektrolyse. Nr. 602873.
Peniakoff, Alkalialuminate. Nr. 603657.
Gesner, Legirungen von Wasserstoff und Eisen. Nr. 604580.
Chatfield, Verwerthung von saurem Natriumsulfat. Nr. 605697.
Blackmore, Aluminiumsulfid. Nr. 605812.
Clarke, Darstellung von Chloraten und Bleiflüssigkeiten. Nr. 609608.
Peniakoff, Aluminiumsulfid. Nr. 606576.
Romme, Verfahren zur Zersetzung fester Substanzen. Nr. 606981.
Danckwardt, Gewinnung von Ferrocyaniden. Nr. 607507.
Rhodin, Elektrolyse. Nr. 608300.
Wood, Calciumcarbid. Nr. 609864.
Baldo, Elektrolyse von Meerwasser. Nr. 612009.
Störmer, Waschverfahren für Alkaliamalgam. Nr. 614353.
Thum, Elektrolysirapparat. Nr. 614633.
Fogarty, Cyanide. Nr. 615266.

Organische Verbindungen.

Die technische Verwendung der Ergebnisse der Elektrochemie auf dem Gebiete der Kohlenstoffverbindungen steht immer noch in den ersten Anfängen; freilich mehrt sich die Anzahl der patentrechtlich geschützten Verfahren von Jahr zu Jahr, aber die Entwicklung der organisch-elektrochemischen Technik macht recht langsame Fortschritte.

In einem Aufsatze „Ueber die Verwendung des elektrischen Stromes in der organischen Chemie“ bespricht W. Löb (Chem. Ztg. 1898, 355—357) die Vielseitigkeit und den Umfang der elektrochemisch ausführbaren Reaktionen an der Hand von Beispielen. Dabei betont der Verfasser besonders, wie leicht sich auf elektrolytischem Wege Verhältnisse und Versuchsbedingungen herstellen lassen, die mit den gewöhnlichen Mitteln überhaupt nicht oder nur mit grossen Schwierigkeiten erreichbar sind.

1. Elektrolyse organischer Verbindungen.

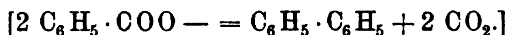
Bekanntlich ist es bisher nicht gelungen, bei der Elektrolyse von Karbonsäuren der aromatischen Reihe oder ihren Salzen die Bildung von Kohlenwasserstoffen durch Abspaltung von Kohlendioxyd zu erzielen, wie dies im Allgemeinen bei den Fettsäuren gelingt.

Es sei z. B. nur an die bekannte Aethanbildung bei Elektrolyse von essigsaurem Alkali erinnert:



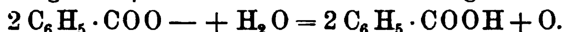
$$2\ CH_3 \cdot COO - = CH_3 \cdot CH_3 + 2\ CO_2.$$

Die analoge Diphenylbildung aus benzoësaurem Alkali ist bis heute noch nicht verwirklicht worden.



$$[2\,C_6H_5 \cdot COO - = C_6H_5 \cdot C_6H_5 + 2\,CO_2.]$$

Man erhält in Folge von Umsetzung der entladenen Anionen mit dem Lösungswasser unter Sauerstoffentwicklung freie Benzoësäure:



$$2\,C_6H_5 \cdot COO - + H_2O = 2\,C_6H_5 \cdot COOH + O.$$

C. Schall und R. Klien (Zeitschr. f. Elektroch. 5. 256—259) kamen nun auf den Gedanken, die Einwirkung des Wassers und ähnlicher Lösungsmittel auszuschliessen und zugleich bei höherer Temperatur zu elektrolysiren.

Zur Verwirklichung dieser Ueberlegung schien 1. die Anwendung von Salzen kaum entbehrlich, um genügende Leitfähigkeit zu haben; 2. die Wahl eines passenden Lösungsmittels für dieselben nothwendig, da sie meist nicht unzersetzt schmelzbar, geschweige längere Zeit unverändert geschmolzen erhalten werden können.

Die dem Wasser in chemischer Beziehung nahe stehenden Alkohole kamen selbstverständlich nicht in Betracht als Lösungsmittel; auch Ketone, Amine, Ester u. dgl. boten bei höheren Wärmegraden geringe Gewähr, dass das aromatische Säure-Anion, statt mit seinesgleichen zu reagiren, nicht auf das Lösungsmittel einwirkte.

Ein aussichtsreiches Verhütungsmittel dieser sekundären Reaktion bot aber die Auflösung des Salzes der aromatischen Säure in dieser selbst, da alsdann deren Anion nur, oder fast ausschliesslich, mit Molekülen der eigenen Säure zusammentreffen kann und mit denselben schwerlich reagiren dürfte. Die Möglichkeit der Bildung saurer und übersaurer Salze musste hier die Löslichkeit begünstigen, und genügende Leitfähigkeit war zu erwarten nach vorliegenden Beobachtungen von Nernst, Beckmann und Eyckmann, Dutoit und Aston sowie Ramsay.

Im Einklang mit diesen Erwartungen stand, dass sich geglühte Soda in allen, gerade zur Hand befindlichen, geschmolzenen oder flüssigen, aromatischen oder aromatisch substituirten und fetten Säuren unter Kohlendioxydentwicklung löste, so in Benzoë-, Salicyl-, o-Brom-p-nitrobenzoë-, symmetrischer Metadinitrobenzoësäure, ferner in Phenylessig- und Zimmtsäure.

Offenbar findet die Bildung neutraler oder saurer Natriumsalze statt, welche gelöst bleiben.

Leider zersetzen sich die Lösungen häufig, und zwar rascher oder langsamer, zuweilen während der Bereitung oder auch bei den höheren Temperaturen, wie sie zur Erzielung genügender Konzentration und Leitfähigkeit nothwendig erscheinen.

In der o-Nitrobenzoësäure wurde aber schliesslich eine für die beabsichtigten Zwecke geeignete Verbindung gefunden.

In der reinen geschmolzenen Säure löst sich geglühte Soda äusserst rasch unter lebhafter Kohlendioxydentwicklung, ebenso Kaliumkarbonat, wenig oder kaum Baryum-, Kupfer- und Silberkarbonat.

Es nahmen 27,9 g der Nitrosäure mindestens 1,3 g geglühte Soda auf, was auf eine Lösung von 4,6 g Salz in 23,8 g der eventuell wasserhaltig gewordenen Säure deutet. Ein weiterer direkter, aber geringerer Wasserzusatz verursachte keine merkbare Trübung und Ausscheidung, wohl aber eine stärkere Zufügung.

Man überzeugte sich sorgfältig, dass halbstündiges Erwärmen auf 160 bis 180°, sogar im Aethylbenzoatdamf bei über 200°, keine irgend merkliche Bildung der alsbald zu erwähnenden Stromeinwirkungsprodukte in der o-Nitrobenzoësäurelösung hervorrief. Auch färbte sich hierbei und bei Anwendung reiner Säure die Lösung nur wenig dunkler.

Dieselbe zeigte eine genügende Leitfähigkeit. Wenn auch genaue Widerstandsmessungen bei konstanter Temperatur bis jetzt nicht angestellt wurden, so mag doch als Ersatz dafür gelten, dass bei 160 bis 180° ein Stromquelle von rund 16 Volt Spannung einen Strom von durchschnittlich 0,4 Amp., eine solche von etwa 28,5 Volt Spannung bei 200° einen Strom bis zu 1 Amp. lieferte bei Verwendung der später beschriebenen Versuchsanordnung.

Die geschmolzene Nitrosäure ohne zugefügte Soda leitete dagegen nur sehr schwach.

Bei den Versuchen waren zwei Platinelektroden von ca. 12 und 16 qcm Oberfläche in etwa 4,5 mm Entfernung voneinander in die Lösung eingesenkt, welche sich in einem kleinen, im Bade von konzentrirter Schwefelsäure erhitzten Becherglase befand.

Sobald der Strom geschlossen wird, tritt Gasentwicklung auf, und zwar an beiden Elektroden, wie sich bei der folgenden Versuchsanordnung (Fig. 181 und 182) zeigte, auch wird die Lösung sehr bald dunkel und schwarz. Zugleich beginnt alsdann ein Geruch nach Nitrobenzol immer merklicher aufzutreten. Die anfängliche Stromstärke sinkt nach einiger Zeit, steigt aber wieder bei weiterer Erhöhung der Temperatur.

Der sichere Nachweis der, nach dem Geruch zu vermuthenden, Nitrobenzolbildung gelingt mit dem ohne Weiteres verständlichen Apparat Fig. 181. — Unter den oben angegebenen Bedingungen destillirte innerhalb 1 bis 2 Stunden ca. 1 ccm Nitrobenzol tropfenweise

durch das Abzugsrohr *B* über, welcher die bekannten Reaktionen (Ueberführung in Anilin u. s. w.) zeigte.

In wässeriger Lösung sind aus Nitrobenzoësäuren durch den Strom bis jetzt an der Kathode nur mehr oder weniger reduzirte Säure, an der Anode vorwiegend die Nitrosäuren selbst zurückerhalten worden, Nitrobenzol aber trat niemals auf.

Durch eine kleine Modifikation des Apparats, wie sie aus Fig. 182 wohl ohne Weiteres ersichtlich, liess sich ziemlich sicher Kohlendioxydentwicklung während des Stromdurchgangs an der Anode nachweisen. Der Versuch, ein Diaphragma anzuwenden, misslang. Dies erschwert es, die Zusammensetzung des an der Kathode sich entwickelnden Gases zu erforschen.

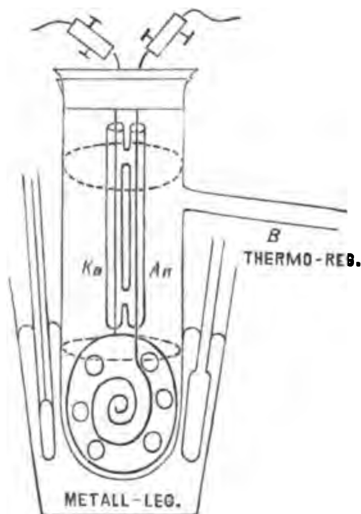
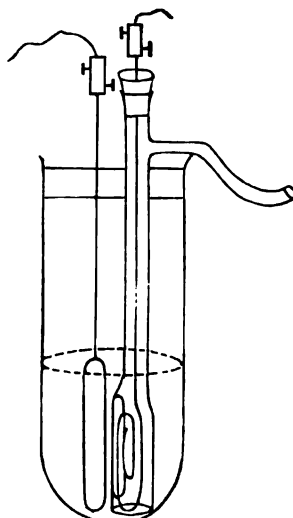
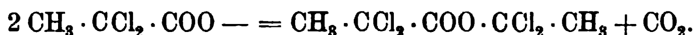


Fig. 181.


Fig. 182.

Es bleibt daher vorläufig dahingestellt, ob an der Anode in etwa komplizirter Art die Spaltung eines Nitrobenzoësäure-Anions (nach Abgabe der Ladung) unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Nitrobenzolbildung erfolgt, oder ob letztere auf andere Art zu erklären ist.

Ueber die Elektrolyse von Natriumsalzen halogensubstituirter Fettsäuren berichten J. Troeger und E. Ewers (Journ. f. prakt. Chem. **58**. 121). Die wässerige, gut gekühlte Lösung von α-dichlorpropionsaurem Natrium liefert an der Anode neben CO_2, O und einem nicht erkannten indifferenten Gase ein farbloses, schweres, leicht krystallin erstarrendes Oel, das als α-Dichlorpropionsäure-α-dichloräthylester anzusprechen ist:



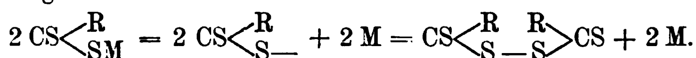
$$2\,CH_3 \cdot CCl_2 \cdot COO - = CH_3 \cdot CCl_2 \cdot COO \cdot CCl_2 \cdot CH_3 + CO_2.$$

Der Verlauf steht also in völliger Analogie mit der von Elbs (Journ. prakt. Chem. **47**. 104 und **55**. 502) herrührenden Beobachtung, wonach aus trichloressigsaurem Natrium Trichloressigsäuretrichlormethylester entsteht: $2\,CCl_3 \cdot COO - = CCl_3 \cdot COO \cdot CCl_3 + CO_2$.

Aus dichloressigsaurem Natrium bildet sich ausser CO_2, CO und O ein sehr leicht zersetzliches, chlorhaltiges Oel, aus monochloressigsaurem Natrium überhaupt kein öliges oder festes Produkt.

β-jodpropionsaures Natrium $CH_2J \cdot CH_2 \cdot COONa$ ergiebt ausser Jod nur etwas Jodoform und Gase, die vorwiegend aus CO_2, untergeordnet aus CO und O bestehen.

C. Schall hat schon früher (Zeitschr. f. Elektroch. **2**. 475; dies Jahrbuch **3**. 300) durch Elektrolyse von xanthogensaurem Kalium $CS{<}^{OC_2H_5}_{SK}$ Xanthogensupersulfid (Xanthogendisulfid, Aethyldioxysulfokarbonat) $CS{<}^{OC_2H_5}_{S} \; {}^{C_2H_5O}_{S}{>}CS$ erhalten und weiterhin (Zeitschr. f. Elektrochem. **3**. 83) gezeigt, dass fast durchweg Verbindungen von der Formel $CS{<}^{R}_{SM}$ durch den Strom nach der Gleichung zerfallen:



$$2\,CS{<}^{R}_{SM} = 2\,CS{<}^{R}_{S-} + 2\,M = CS{<}^{R}_{S} - {}^{R}_{S}{>}CS + 2\,M.$$

So entsteht an der Anode aus methylxanthogensaurem Kalium $CS{<}^{OCH_3}_{SK}$ Methylxanthogensupersulfid $CS{<}^{OCH_3}_{S} \; {}^{CH_3O}_{S}{>}CS$, aus isobutylxanthogensaurem und isoamylxanthogensaurem Kalium die entsprechenden Supersulfide.

In der Zeitschr. f. Elektrochem. **5**. 226 berichten nunmehr C. Schall und S. Kraszler, dass die Bildung von Thiuramdisulfid $CS{<}^{NH_2}_{S} \; {}^{NH_2}_{S}{>}CS$ durch Elektrolyse von dithiocarbaminsaurem Ammonium $CS{<}^{NH_2}_{SNH_4}$ nicht sicher gelingt; dagegen zersetzt der Strom wässerige Lösungen des diäthyldithiocarbaminsauren Diäthylammoniums $CS{<}^{N(C_2H_5)_2}_{SNH_2(C_2H_5)_2}$ unter Abscheidung eines anodischen Ueberzuges, welcher aus Tetrāthylthiuramdisulfid $CS{<}^{N(C_2H_5)_2}_{S} \; {}^{(C_2H_5)_2N}_{S}{>}CS$ besteht, identisch mit der schon von Grodzki (Ber. d. d. chem. Ges. **14**. 2756) durch Jodeinwirkung gewonnene Substanz. Durch Auflösen und Abspülen in Aether ist der Ueberzug zeitweilig zu entfernen. Am besten schichtet man den Aether über die Lösung

in der mit Pergamentpapier überbundenen Anoden-Glaszelle, unter öfterem Indiehöheziehen der Anode in die Aetherschicht hinein und Schütteln. Nach beendigter Elektrolyse wird der Aether abgehoben, etwas eingedunstet und behufs Aus- und Umkrystallisation in Eiswasser gestellt. Bei Wasserbadwärme misslingt die Elektrolyse.

Auf analoge Weise bildet sich durch Elektrolyse von äthyltrithiokohlensaurem Kalium $CS<^{SC_2H_5}_{SK}$ das bisher unbekannte Disulfid $CS<^{SC_2H_5}_{S\text{———}} \; ^{C_2H_5S}_{\text{———}S}>CS$ als gelbes, nicht zur Krystallisation zu bringendes, leicht zersetzliches Oel.

Dagegen liefert eine wässerige Lösung von phenylsulfocarbazinsaurem Kalium $CS<^{NH \cdot NHC_6H_5}_{SK}$ an der Anode nicht das zu erwartende Disulfid $CS<^{NH \cdot NHC_6H_5}_{S\text{———}} \; ^{C_6H_5NH \cdot NH}_{\text{———}S}>CS$, sondern das von E. Fischer (Lieb. Ann. **190**. 114) beschriebene Diphenylthiocarbazid $CS<^{NH \cdot NHC_6H_5}_{NH \cdot NHC_6H_5}$.

2. Elektrolytische Reduktions- und Oxydationsverfahren.

Schon seit mehreren Jahren sind von verschiedenen Seiten die Reduktionsprodukte, welche sich elektrochemisch aus aromatischen Nitrokörpern erhalten lassen, Gegenstand der Untersuchung gewesen; die bisherigen Ergebnisse haben das Interesse an diesem Arbeitsgebiete nicht erschöpft, sondern im Gegentheile vielseitige Anregung zu weiterer Forschung gegeben.

Ausgehend von der Anschauung, dass die Reduktions- und Oxydationsvorgänge in erster Linie von dem Potential der Elektrode abhängen, an welcher sie ablaufen, und dass Stromdichte und Elektrodenmaterial nur insofern bedeutsam sind, als sie das Elektrodenpotential und seine Aenderungen im Gange der Elektrolyse bestimmen, hat F. Haber (Ztschr. f. Elektroch. **4**. 506—513) Untersuchungen angestellt über stufenweise Reduktion des Nitrobenzols mit begrenztem Kathodenpotential. Zunächst beziehen sich die Veruche auf alkoholisch-alkalische Lösung (25 g Nitrobenzol, 40 g Aetznatron, 50 g Wasser, 350 g Alkohol). Eine platinierte Platinkathode zeigt sich in dieser Lösung gegen die Decinormalelektrode, (Hg, Hg_2Cl_2, $^1/_{10}$ norm. KCl) um 0,72 Volt negativ. Dabei ist die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle beider Lösungen gleich Null betrachtet. Bei kathodischer Polarisation der platinierten Platinelektrode wird diese immer negativer. Etwa bei 1,29 Volt treten

Wasserstoffblasen an der Kathode auf. Um dieses tiefe Potential zu erreichen, bedarf es bei gut durchgerührtem Elektrolyten der ansehnlichen Stromdichte von etwa 3,5 Amp. pro qdm.

Je weiter man sich von dem Potential —0,72 Volt abwärts dem Werthe von —1,29 Volt nähert, um so grösser ist die Reduktionsenergie, welche an der Kathode gegenüber dem gelösten Nitrobenzol geübt wird. Arbeitet man nun, wie dies bei der praktischen Ausführung solcher Versuche vielfach üblich ist, mit einer mässigen Stromdichte, z. B. von $1^1/_4$ Amp. pro qdm Kathodenfläche, so hält sich in dem gut durchgerührten Elektrolyten das Kathodenpotential anfangs etwa 0,2 Volt unter dem natürlichen Potential. Aber im Fortgang der Elektrolyse sinkt es allmählich immer tiefer bis zum Auftreten lebhafter Wasserstoffentwicklung hinab. Bei der konstanten Stromdichte wird also die Reduktionskraft der Kathode, welche durch ihr Potential bestimmt ist, langsam immer grösser bis zu einem maximalen Werth. Die Wirkung dieses Vorgangs ist der zu vergleichen, die bei einer rein chemischen Reduktion erzielt wird, wenn successive immer neue und immer stärker wirkende reduzirende Agentien in den Prozess eingeführt werden. Handelt es sich um einen Prozess, welcher einstufig und eindeutig verläuft, wie etwa um die Reduktion von Chlor zu Salzsäure, so ist dies Verfahren ohne Bedenken, handelt es sich aber um ein Produkt, welches in mehreren Stufen reduzirt werden kann, so wird die konstante Stromdichte Uebereinanderlagerung der Prozesse bedingen, wo das konstante Kathodenpotential Sonderung und Scheidung ermöglicht.

Für die Reduktionsversuche mit konstantem bezw. gemessenem Kathodenpotential diente der Apparat Fig. 183 u. 184, welcher einen modifizirten Wehrlinschen Elektrolyser[1] darstellt. Er besteht aus zwei Glasringen mit Platinplatten als Elektroden und zugleich Endwänden und einem Pergamentpapierblatt als Diaphragma zwischen den Ringen. Beide Platinplatten sind platinirt. Die Kathode hat ein 1 mm weites Loch in der Mitte. Ein Glasrohr ist auf die Kathodenrückfläche aufgeschmolzen oder — wenn die chemische Natur des Elektrolyten es gestattet — aufgekittet. Ein Flüssigkeitsfaden zieht sich — durch eine in der Figur nur theilweise gezeichnete Pipette angesogen — vom Kathodenraum des Elektrolysers durch das aufgeschmolzene Glasröhrchen zu einem Schälchen mit $^1/_{10}$ norm. Chlorkaliumlösung, in welche der Heber einer Decinormalelektrode taucht. Das Aufschmelzen oder Aufkitten des Glasröhrchens muss

1) Zeitschr. f. Elektroch. 3. 450.

so geschehen, dass das Platin der Kathodenrückseite vom Elektrolyten später nirgends berührt wird. Der Elektrolyt im Kathodenraum wird durch einen Wasserstoffstrom beim Gange der Elektrolyse durchgerührt. Der zu $^5/_6$ gefüllte Kathodenraum enthielt bei den Versuchen 50 ccm und die Kathodenfläche, welche der Elektrolyt bespülte, war $^1/_4$ qdm.

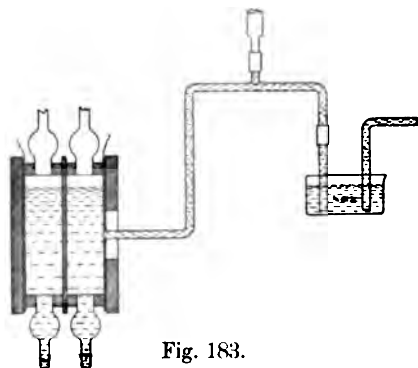


Fig. 183.

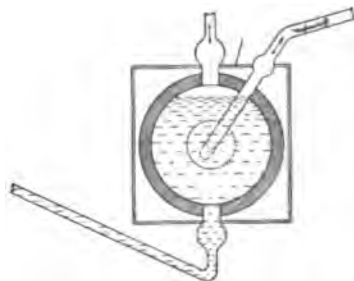


Fig. 184.

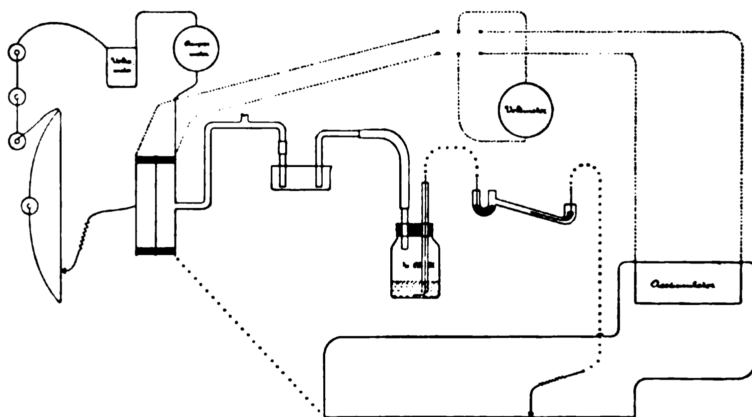
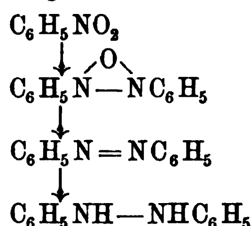


Fig. 185.

Die Messeinrichtung zeigt Fig. 185. Man erkennt drei Stromkreise, der erste führt von einer Anzahl Elementen oder Akkumulatoren durch ein Kupfervoltameter und Ampèremeter zu den Zellpolen. Ein Gefällsdraht, dessen Verwendung wohl ohne Weiteres aus der Zeichnung erhellt, erlaubt die elektromotorische Kraft zu steigern oder zu verkleinern. Der zweite Stromkreis führt von der Zellkathode und der Decinormalelektrode als Polen zum Gefällsdraht, an dessen Enden ein Akkumulator eine konstante Spannungsdifferenz aufrecht hält. Dieser Stromkreis enthält als Nullinstrument das

Kapillarelektrometer (nebst der in der Figur weggelassenen üblichen Wippe zum Einschalten und Kurzschliessen des Kapillarelektrometers). Der dritte Stromkreis führt einerseits von der Zelle, andererseits vom Akkumulator zu einem Präzisionsvoltmeter, an welchem Badspannung der ersteren, Klemmspannung des letzteren kontrollirt werden.

Die Erwartung, mit diesem Apparate durch passend abgestufte Kathodenpotentiale das übliche Reduktionsschema alkoholisch-alkalischer Nitrobenzollösung



stufenweise zu verwirklichen, gelang bezüglich des ersten Schrittes. Während der Elektrolyse wurde gesorgt, dass die Kathode niemals mehr als 0,93 Volt gegen die Decinormalelektrode negativ wurde. Diese Begrenzung erlaubte anfänglich in dem kleinen Apparate fast $^1/_2$ Amp. Stromstärke zu verwenden. Beim Fortgang der Elektrolyse musste die Stromstärke langsam verkleinert werden. Als 0,05 Amp. bereits ein Sinken des Potentials unter —0,93 Volt veranlassten, wurde der Versuch abgebrochen. Der Elektrolyt enthielt neben etwas unverändertem Nitrobenzol fast nur Azoxybenzol, von welchem 76 $^0/_0$ der nach der Stromquantität möglichen Ausbeute krystallisirt gewonnen wurden. Eine kleine Menge Azobenzol war in diesen Krystallen durch eine um ein geringes röthere Färbung angedeutet. Einmaliges Umkrystallisiren reichte hin, sie vollständig davon zu befreien. Eine erhebliche Bildung von Azobenzol war bei der Elektrolyse also durch die Wahl der Bedingungen vermieden worden.

An dieses Ergebniss knüpfte sich die wichtige Frage, ob Spuren Hydrazobenzol und Anilin sich gebildet hatten. Die Verneinung dieser Frage bedeutete, dass deren Entstehen an ein tieferes Kathodenpotential, als das benutzte, geknüpft war; die Bejahung hingegen besagte, dass nicht die Thatsache der Entstehung dieser weiter reduzirten Stufen, sondern nur die Geschwindigkeit und demzufolge der Umfang ihrer Bildung durch das höhere oder tiefere Kathodenpotential bestimmt werden.

Die Frage konnte dahin entschieden werden, dass sowohl Anilin wie Hydrazobenzol in Spuren entstanden waren. Ihr Nach-

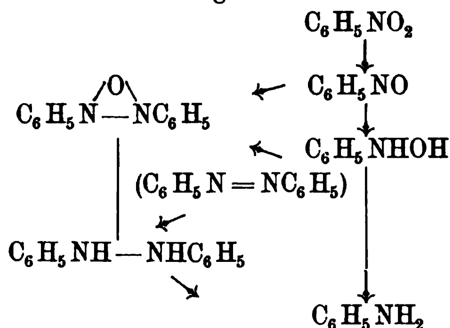
weis forderte besondere Methoden. Durch Einwirkung starker Salzsäure in der Hitze wurde das im Elektrolyten vorhandene Hydrazobenzol zunächst in Benzidin verwandelt. Darauf wurde die stark saure Lösung zur Entfernung von Azoxybenzol und Alkohol zunächst ausgeäthert und sodann mit Wasserdampf durchblasen und nunmehr die Acidität durch Alkali bis fast zur Neutralität beseitigt. Aus der spurenweis sauren Lösung geht Anilin als schwache Base mit den ersten Wasserdämpfen über und wird durch seine Chlorkalkreaktion scharf erkannt.

Benzidin seinerseits weist man im Wasserdampfdestillationsrückstand äusserst scharf nach, indem man diesen in der Kälte mit Nitrit und Salzsäure versetzt, alkalisch macht, R-Salz hinzufügt und in der entstehenden rothen Lösung des benzidindisazodioxynaphtalinsulfosauren Natrons, die zuvor schwach sodaalkalisch gemacht wird, ungebeizte Baumwolle ausfärbt; es wird in diesem Falle eine blaue Baumwollfärbung erhalten. Diese Färbung bewahrt ihre Nuance in verdünnt saurer, neutraler und sodaalkalischer Lösung. In verdünntem Aetzalkali wird sie roth, schlägt aber beim Spülen in Wasser wieder in Blau um. Dieses Umfärben in verdünntem Alkali und die Farbenwiederherstellung in fliessendem Wasser gestattet den Benzidinfarbstoff in den feinsten Spuren auch da zu erkennen, wo durch Verunreinigung der Lösung mit dem analogen Anilinfarbstoff die Färbung getrübt ist. Benzolazodioxynaphtalinsulfosäure wird durch Aetzkali einfach von der Faser abgezogen, zu der es als nicht substantiver Farbstoff keine Verwandtschaft hat.

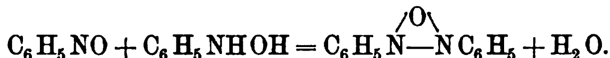
Mit der Auffindung des Anilins und Hydrazobenzols verknüpfte sich eine sehr auffallende Beobachtung. Beide Substanzen waren sichtlich in annähernd gleichen Mengen zugegen, Anilin eher überwiegend als zurücktretend. Daraus folgte, dass entweder Hydrazobenzol in alkalischer Lösung leicht schon bei hohen Potentialen zu Anilin reduzirbar sein musste oder, wenn dies nicht der Fall war, dass das Anilin nicht über das Hydrazobenzol weg gebildet sein konnte. Versuche mit einer Lösung von Hydrazobenzol in der gleichen alkoholischen Natronlauge, die mit Nitrobenzol versetzt als Elektrolyt gedient hatte, lehrten, dass Hydrazobenzol äusserst schwierig weiter reduzirt wird. Die Verwendung der achtfachen Stromquantität, welche für das gleiche Volumen Nitrobenzollösung gedient hatte, und ein Kathodenpotential von —1,3 und von —1,47 Volt lieferte immer nur Spuren Anilin. Wenn also die tiefsten Kathodenpotentiale und grosse Strommengen das Hydrazobenzol nur spurenweise in Anilin überführen, so kann die Entstehung des Anilins bei dem viel höheren

Potential der Azoxybenzolbildung nicht über das Hydrazobenzol hinweg geschehen sein, welches dabei nur in ganz untergeordneten Spuren entsteht. Die Frage, wie sie vor sich geht, beantwortet das folgende Reduktionsschema.

Alkoholisch-alkalische Lösung:



Bamberger[1] giebt an, dass Nitrosobenzol und Phenyl-β-Hydroxylamin unter glatter Bildung von Azoxybenzol reagiren:



$$C_6H_5NO + C_6H_5NHOH = C_6H_5N\overset{O}{—}NC_6H_5 + H_2O.$$

Versetzt man die grüne alkoholische Lösung von Nitrosobenzol mit einigen Tropfen wässeriger Natronlauge und giesst sie dann sofort in eine alkoholische Lösung von Phenylhydroxylamin ein, so verschwindet bei Mengen von rund $^1/_2$ g (0,463 g C_6H_5NHOH und 0,440 g C_6H_5NO) in etwa einer Sekunde jeder Grünstich und man isolirt nach dem Eingiessen in Wasser und Ausäthern sofort reines Azoxybenzol in vorzüglicher Ausbeute.

Ist das Azoxybenzol auf diese Weise gebildet, so muss sich Nitrosobenzol als Zwischenstufe bei der Elektrolyse erweisen lassen. Dies gelingt leicht, wenn man der alkoholisch-alkalischen Nitrobenzollösung α-Naphtol und Hydroxylaminchlorhydrat zufügt und bei —0,9 bis —0,92 Volt Kathodenpotential 2 Stunden mit 0,5 bis 0,6 Amp. Stromstärke elektrolysirt. Der Elektrolyt zeigt schon durch seine tiefrothe Farbe die Gegenwart des charakteristischen Benzolazo-α-Naphtols an, welches nach folgender von **Bamberger** ermittelten Gleichung entsteht:



$$C_6H_5NO + H_2NOH + C_{10}H_7OH = C_6H_5N = NC_{10}H_6OH + 2\,H_2O.$$

Der Farbstoff lässt sich auf das einfachste identifiziren, indem der Elektrolyt mit Wasser und Aether versetzt und die wässerige rothe Lösung nach Trennung vom Aether und schwachem Ansäuern zum Ausfärben von Wolle benutzt wird.

---

1) Ber. d. deutschen chem. Ges. 30. 2278.

Diese Wollfärbung erweist sich als völlig identisch mit derjenigen, welche reines Benzolazo-α-Naphtol in mit etwas Alkohol versetzter schwach schwefelsaurer Lösung auf Wolle ergiebt.

Es gelingt nicht, das Nitrosobenzol selbst in Substanz zu fassen. Einmal nämlich ist Nitrosobenzol in überschüssiger alkoholischer Natronlauge sehr vergänglich. Zweitens belehrt die Potentialmessung, dass keinerlei Aussicht ist, Nitrosobenzol jemals in fassbarer Menge zu isoliren. Die Veränderlichkeit des Nitrosobenzols in Alkohol, obwohl sie ziemlich gross ist, lässt doch so viel Zeit, eine Potentialmessung zu machen, und diese erweist, dass Platin in alkoholischer Nitrosobenzollösung wesentlich positiver als in der analogen Nitrobenzollösung ist. Die platinirte Kathode zeigt gegen die Decinormalelektrode — 0,48 Volt. Da nun die Elektrode bei kathodischer Polarisation nicht positiver werden kann, so können die Nitrosobenzolkonzentrationen niemals in das Bereich messbarer Mengen hinaufreichen. Es kann nur in jenen verschwindenden Spuren zugegen sein, welche das Potential noch nicht heben und muss sofort zu Phenyl-β-Hydroxylamin weiter reduzirt werden, wenn ihm nicht im Hydroxylamin und α-Naphtol Körper geboten werden, die es bei der Entstehung vermöge einer hohen Vereinigungsenergie unter Bildung eines stabilen Derivates beschlagnahmen.

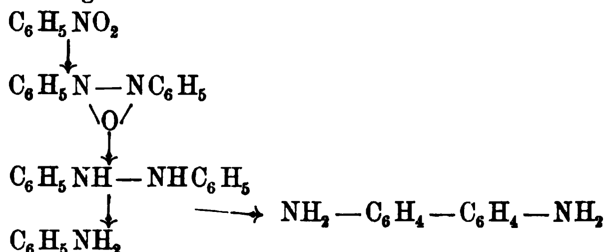
Fehlen diese Körper, so wird das entstehende Phenyl-β-Hydroxylamin mit nachgebildetem Nitrosobenzol unter Azoxybenzolbildung reagiren. Je höher das Kathodenpotential, je geringer also die Reduktionsenergie, um so reiner wird die Azoxybenzolbildung verlaufen. Arbeitet man bei tieferen Potentialen, so wird das entstehende Phenylhydroxylamin mit einer Geschwindigkeit gebildet, welche es der Reaktion mit Nitrosobenzol zum Theil entzieht und zwei anderen Prozessen überliefert, welche wirksam sind, um es zu verändern. Der eine ist der Zerfall des Phenylhydroxylamins unter der Einwirkung von Alkali, der andere die Reduktion zu Anilin.

Das Azoxybenzol nun, welches nach diesen Darlegungen als ein Körper erscheint, der durch eine chemische Sekundärreaktion von grosser Promptheit seitlich vom direkten Stufengang der Reduktion auftritt, ist ein Depolarisator von schwach depolarisirenden Eigenschaften. Eine halbgesättigte Lösung von Azoxybenzol in derselben alkoholischen Natronlauge, welche für die Nitrobenzolreduktion verwendet worden war, ertheilte bei einer Kathodenstromdichte von nur 0,32 Amp. pro qdm der platinirten Platinkathode bereits das tiefe Potential von — 1,1 Volt. Das Reduktionsprodukt des Azoxybenzols

ist Hydrazobenzol. Ueber die Rolle des Azobenzols sind die Versuche noch nicht abgeschlossen.

Den Untersuchungen in alkoholisch-alkalischer Lösung schliessen sich die in alkoholisch-saurer Lösung an.

Nach Häussermann's und Elbs Versuchen war das Reduktionsschema das folgende:



Das Anilin war durch den Elbs'schen Kunstgriff, die Zinkkathode, erreicht.

Platinirtes Platin in alkoholisch schwefelsaurer Nitrobenzollösung (25 g Nitrobenzol, 30 g H_2SO_4, 100 g Wasser, 300 g Alkohol) ladet sich, gegen die Decinormalelektrode gemessen, schwach positiv. Die Differenz der Ladungen, welche die Platinkathode in der alkoholisch-alkalischen und in der alkoholisch-sauren Lösung zeigt, ist etwa gleich der elektromotorischen Kraft der Ostwald'schen Konzentrationskette:

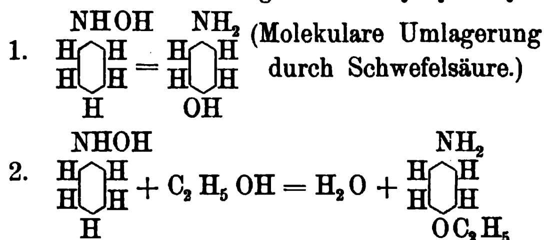


In der alkalischen Lösung hat man —0,72, in der sauren + 0,04 Volt. Bei Stromdurchgang sinkt das Kathodenpotential naturgemäss, so dass die Decinormalelektrode gegen die Kathode positiv wird. Die sauer Nitrobenzollösung hat eine geringere Depolarisationsgeschwindigkeit als die alkalische. Das Kathodenpotential sank schon bei 1 Amp. Stromdichte um 0,32 Volt unter das natürliche Potential. Eine bei diesem Potentialwerth durchgeführte Elektrolyse mit Aufwand von $^2/_3$ Amp.-Stunden lieferte nicht wie der analoge Versuch in alkalischer Lösung glatt Azoxybenzol, sondern wesentlich eine mit Wasserdampf aus alkalischer Lösung unflüchtige Substanz: p-Amidophenol.

Bei der Wiederholung von Häussermanns Versuch und zwar sowohl mit der Mischung von Alkohol, Schwefelsäure und Nitrobenzol, welche dieser Forscher benutzte, als mit der ähnlichen stärker sauren Lösung, die Elbs früher als Elektrolyt diente, entstanden in beiden Fällen unter Häussermanns Arbeitsbedingungen die von ihm namhaft gemachten Produkte: Azooxybenzol, Benzidin und daneben etwas Anilin. Aus der Elbs'schen Lösung ist die Benzidinbildung unter sonst gleichen Umständen geringer.

Azoxybenzol wird am bequemsten gefasst, wenn man nach dem Abdunsten des Alkohols ausäthert und den Aetherrückstand mit Bichromat und verdünnter Schwefelsäure kocht. Schmierige Nebenprodukte werden oxydirt und Azoxybenzol aus der erkalteten Lösung mit Aether rein ausgezogen. Azobenzol ist in gleicher Weise gegen Bichromat und Schwefelsäure beständig und würde gefunden werden, wenn es entstände, was nicht der Fall ist.

Neben diesen Substanzen hat Häussermann noch das Auftreten leicht veränderlicher, nicht näher bestimmter Körper erwähnt. Nach Haber's Feststellungen sind dies p-Amidophenol, welches reichlich, und p-Phenetidin, welches untergeordnet entsteht; beide beweisen die intermediäre Bildung von Phenylhydroxylamin:



(Molekulare Umlagerung und gleichzeitige Verätherung durch die alkoholische verdünnte Schwefelsäure.)

Mit dem Nachweis des Phenylhydroxylamins war der Ausgangspunkt für die Aufklärung des Prozesses gegeben und zunächst waren die auf das Phenylhydroxylamin folgenden Reduktionsstufen aufzusuchen.

Es konnte sein, dass Phenyl-β-Hydroxylamin bei der Reduktion unter Verlust einer Hydroxylgruppe Hydrazobenzol lieferte, das in Benzidin überging. Anilin konnte dann als tiefere Reduktionsstufe über das Hydrazobenzol hinweg entstanden sein, dessen Umlagerungsgeschwindigkeit in Benzidin in dem Elektrolyten nicht sehr gross ist. Die Reduktion mit begrenztem Kathodenpotential entschied dagegen. Phenyl-β-Hydroxylamin ist ein schlechter Depolarisator. Platinirtes Platin ladet sich in seiner alkoholisch schwefelsauren Lösung etwa auf denselben Betrag gegen die Decinormalelektrode wie in der gleichen Nitrobenzollösung. Aber die Stromdichte, welche bei einem Kathodenpotential von —0,35 möglich ist, erreicht nur 0,4 Amp. pro qdm. Um eine Hydrazobenzol- bezw. Benzidinbildung zu begünstigen, eine Anilinbildung zu benachtheiligen, wurde unter das Kathodenpotential von —0,30 Volt nicht hinabgegangen. Der Elektrolyt bestand aus der gleichen alkoholischen Schwefelsäure, welche als Lösungsmittel für Nitrobenzol bei der Elektrolyse mit begrenztem Kathodenpotential gedient hatte. Da in dieser das Phenyl-

β-Hydroxylamin durch Umlagerung in p-Amidophenol und p-Phenetidin langsam verbraucht ward, wurde eine konzentrirt alkoholische Phenylhydroxylaminlösung langsam während der Elektrolyse zugefügt. Eine Stromquantität von 0,2 Amp.-Stunden unter diesen Bedingungen angewandt, erzeugte keine merkliche Menge Benzidin, obwohl sie der Theorie nach ausgereicht hätte, fast 1 g davon zu bilden. Es entstand vielmehr direkt als unmittelbares Reduktionsprodukt Anilin. Ich prüfte auch die Möglichkeit, dass Phenyl-β-Hydroxylamin mit Anilin zu Hydrazobenzol sich kondensiren könnte. Allein diese Reaktion verwirklicht sich nicht unter den im Elektrolyten herrschenden Verhältnissen. Danach ist Benzidin bezw. das Hydrazobenzol durch dessen Umlagerung es entsteht, lediglich das Resultat weiterer Reduktion einer Verbindungsstufe, welche vor dem Phenyl-β-Hydroxylamin von der geraden Reduktionslinie abzweigt.

Diese Verbindung ist das Azoxybenzol. Dasselbe wurde in alkoholisch-saurer Lösung unter Benutzung einer Thonzelle als Diaphragma elektrolysirt. Der Elektrolyt war in derselben Weise wie für Nitrobenzol und Phenyl-β-Hydroxylamin aus den früher genannten Mengen Schwefelsäure, Alkohol und Wasser zusammengemischt und enthielt in 350 ccm 6 g Azoxybenzol gelöst. Das Azoxybenzol erwies sich dabei als ein recht träger Depolarisator. Mit 2 Amp. Stromstärke, 50 qcm einseitiger Kathodenfläche und 5,87 Amp.-Stunden, welche theoretisch genügen, um 10 g Hydrazobenzol bezw. Benzidin aus Azooxybenzol zu erzeugen, wurden nur $1^1/_2$ g der gemischten Sulfate von Anilin und Benzidin erzeugt, während die Hauptmenge des Azooxybenzols noch unverändert war. Für den Vorgang, der bei der Nitrobenzolelektrolyse beobachtet wird, bildet das Ergebniss eine befriedigende Deutung. Azooxybenzol wird zu schwer reduzirt, als dass es im Elektrolyten bei Häussermanns Arbeitsweise nicht in einiger Menge beim Versuchsschluss noch sollte gefunden werden. Das durch Reduktion entstehende Hydrazobenzol aber unterliegt der Konkurrenz zweier Vorgänge, von denen der eine die Umlagerung in Benzidin, der andere die Reduktion zu Anilin ist.

Es bleibt noch die Frage, wie Azoxybenzol und wie Phenyl-β-Hydroxylamin entstehen. Hier gelangen zwei wesentliche Nachweise. Es fand sich zunächst, dass die Reaktion des Nitrosobenzols mit Phenyl-β-Hydroxylamin in saurer-alkoholischer Lösung ebenfalls glatt, aber mit viel geringerer Geschwindigkeit als in alkoholisch-alkalischer Lösung zum Azoxybenzol führt. Bei den gleichen Mengen, bei denen in alkalischer Lösung, wie früher angegeben, die grüne

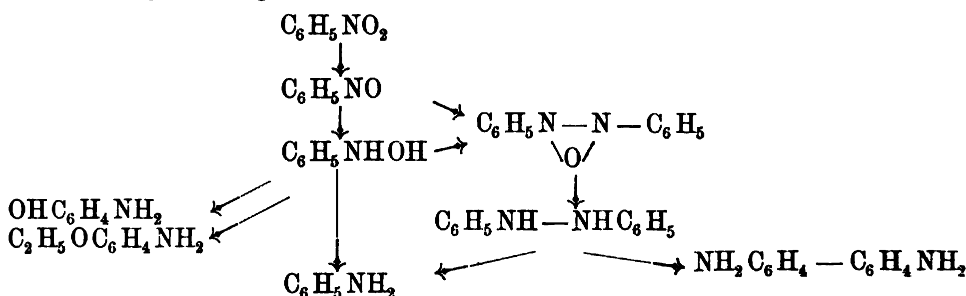
Farbe etwa in einer Sekunde verschwand, bedurfte es beim Parallelversuch in saurer Lösung etwa 10 Sekunden, um das gleiche Kriterium der Reaktionsbeendigung, das Verschwinden der letzten grünen Nitrosofärbung wahrzunehmen. Zweitens gelang es, das Nitrosobenzol in Gestalt eines Derivates zu fassen. Alkoholisch-saure Nitrobenzollösung wurde unter Zusatz von Hydroxylamin und α-Naphtylamin elektrolysirt.

(Nitrobenzol 2 ccm, Alkohol 35 ccm, Schwefelsäure konz. $2^1/_2$ ccm, Wasser 30 ccm, Hydroxylaminchlorhydrat 2 g, α-Naphtylamin 1 g.)

Bei der Elektrolyse der Lösung mit dem Kathodenpotential — 0,54 Volt, einer Stromdichte von rund 2,2 Amp. pro qdm platinirte Kathode färbte sich im Laufe von 4 Stunden der Elektrolyt tiefroth, offenbar unter Entstehung eines rothen Farbstoffes. Zu dem gleichen Phänomen gab die Elektrolyse eines grossen Quantums ähnlich gemengter Bestandtheile (10 g Nitrobenzol, 250 ccm Alkohol, 100 ccm Schwefelsäure verd., 5 g Hydroxylaminchlorhydrat, 3 g α-Naphtylamin) mit Thonzelle in einem Becherglase unter Benutzung einer blanken Platinkathode von 130 qcm einseitiger Oberfläche, Anlass. Bei diesem Versuch wurde 1 Amp. Stromstärke 6 Stunden lang benutzt. Die Identifizirung des Farbstoffs ist hier nicht so einfach wie bei dem in alkalischer Lösung gebildeten Benzolazo-α-Naphtol. Offenbar enthält die Lösung das erwartete Benzolazo-α-Naphtylamin, aber diesem Farbstoff sind andere färbende Verbindungen beigemengt, die seine koloristischen Eigenschaften modifiziren.

Auf Umwegen gelang jedoch der Nachweis mit aller Sicherheit; durch die Bildung des Benzolazo-α-Naphtylamins ist somit das Vorhandensein des Nitrosobenzols, der Vorstufe des Phenylhydroxylamins, im Elektrolyten erwiesen.

Danach stellt sich das Reduktionsschema der alkoholisch-sauren Lösung wie folgt:



Es blieb noch die Frage, ob Nitrosobenzol in saurer Lösung, in der es recht beständig ist, in Substanz fassbar sei, aber die

Potentialmessung lehrte auch hier das Gegentheil. Die alkoholisch saure Nitrosobenzollösung ertheilt einer Platinkathode eine Ladung von + 0,21 Volt gegen die Decinormalelektrode. Dieser um 0,15 Volt den Werth für Nitrobenzol übertreffende Betrag beweist, dass Nitrosobenzol niemals in mehr wie verschwindender Konzentration existiren kann, sondern sofort zu β-Phenylhydroxylamin weiter reduzirt werden muss. In dieser Hinsicht ist also in saurer Lösung die Sachlage dieselbe wie in alkalischer.

Nunmehr lässt sich das ganze System überblicken: Die Reduktionsgeschwindigkeit oder Reduktionsenergie, welche durch das Kathodenpotential determinirt ist, einerseits, andererseits die Reaktionsgeschwindigkeit der sekundären chemischen Prozesse, welche primär gebildete Reduktionsprodukte je nach dem chemischen Zustand der Lösung in verschiedener Weise weiter verändern, bestimmen durch ihre Konkurrenz den Ablauf der Vorgänge.

In alkalischer Lösung wirft die prompte Reaktion, die zwischen Nitrosobenzol und Phenyl-β-Hydroxylamin abläuft, die Hauptmasse beider Zwischenprodukte aus der geraden zum Anilin hinabführenden Reduktionslinie seitlich als Azooxybenzol heraus. Gesteigerte Reduktionsenergie, das heisst tieferes Kathodenpotential, hebt einen Theil des Phenyl-β-Hydroxylamins über diese Klippe hinweg und überantwortet es zwei anderen Prozessen, dem Zerfall in alkalischer Lösung und der Reduktion zu Anilin. Wäre die Geschwindigkeit der Reduktion des Phenyl-β-Hydroxylamins zu Anilin sehr gross, so wäre Hoffnung, namhafte Anilinmengen bei sehr tiefen Kathodenpotentialen auch in alkalischer Lösung zu erhalten. Dies gelingt nicht. Man bleibt auf kleine Anilinantheile beschränkt und hat danach die in saurer Lösung erwiesene Reduktionsträgheit des Phenyl-β-Hydroxylamins auch in der alkalischen Lösung anzunehmen. Azoxybenzol ferner geht langsam in Hydrazobenzol über, ohne durch eine rein chemische Umwandlungsreaktion auf diesem elektrochemischen Wege gestört zu werden, und Hydrazobenzol seinerseits liefert Spuren Anilin.

In saurer Lösung ist die Reduktionsgeschwindigkeit des zwischen Nitrosobenzol und Phenyl-β-Hydroxylamin ablaufenden Prozesses viel geringer. Spielend werden deshalb grosse Mengen Phenyl-β-Hydroxylamin im Elektrolyten angehäuft, welche durch die Umlagerungsreaktion, der dieser Körper unterliegt, in der Hauptmasse als Amidophenol und p-Phenetidin seitlich herausgeschafft, in kleinem Betrage zu Anilin reduzirt werden. Azoxybenzol wird aus Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin gebildet und langsam zu Hydrazo-

benzol reduzirt. Um das Hydrazobenzol konkurriren nun wieder eine Umlagerungsgeschwingdigkeit und eine Reduktionsgeschwindigkeit, jene ist die Geschwindigkeit der Benzidinbildung, diese die der Reduktion zu Anilin.

Wenn diese Betrachtungen richtig sind, so muss Phenylhydroxylamin leicht darstellbar sein, sobald man die Geschwindigkeit seiner Umlagerung sehr klein macht und gleichzeitig ein tiefes Kathodenpotential wählt, welches über die Nitrosostufe und die Azoxybenzolbildung rasch hinwegführt. Die Umlagerungsgeschwindigkeit ist nun — der Verseifungsgeschwindigkeit ähnlich — eine Funktion der Acidität. In einem mit 10 % Wasser versetzten Eisessig ist sie bei Zimmertemperatur so klein, dass Phenyl-β-Hydroxylamin noch nach 3 Tagen durch die Ueberführung in Nitrosobenzol und dessen Tropfenfarbe bei der Wasserdampfdestillation erkennbar bleibt.

Die Bedingungen der Elektrolyse waren danach vorgezeichnet: Ein Elektrolyt von kleiner Acidität, d. h. eine Säure von geringer Leitfähigkeit, eine niedrige Temperatur, eine hohe Stromdichte und gleichzeitig eine nicht zu geringe Stromstärke, um die Elektrolyse nicht zu sehr hinauszuzögern. Diese Bedingungen sind nicht ganz leicht zu vereinigen. Sie wurden erreicht mittels eines Becherglases mit eingesetzter Thonzelle als Apparat, einer Lösung von 10 g Nitrobenzol in 215 ccm Eisessig, die mit Wasser auf 425 ccm verdünnt war, einer blanken Platinkathode von 25 qcm einseitiger Fläche und einer Stromdichte von anfangs $1^1/_2$, später 1 Amp. Bei der geringen Leitfähigkeit der essigsauren Lösung bedurfte es der elektromotorischen Kraft von über 80 Volt, obwohl der Anodenraum mit verdünnter Schwefelsäure des kleineren Widerstandes wegen beschickt war. Die hohe Spannung strebte den Elektrolyten stark zu erwärmen. Doch gelang es durch gut wirkende, gläserne Kühlschlangen im Anoden- und Kathodenraum und kräftiges Rühren der Kathodenlösung mit einem Kohlensäurestrom, die Temperatur unter 20° C. zu erhalten. Der Widerstand der Zelle nahm bei der Elektrolyse langsam ab, so dass die Spannung schliesslich auf 36 Volt vermindert werden konnte. An der Kathode wurde dauernd, wie dies zur sicheren Innehaltung des tiefen Potentials erwünscht war, schwache Wasserstoffentwicklung beobachtet.

Bei dieser Arbeitsweise enthielt nach 6—8 Stunden der Elektrolyt massenhaft Phenyl-β-Hxdroxylamin und es genügte, einige Kubikcentimeter herauszunehmen, sie mit Bichromat und Schwefelsäure zu versetzen und Wasserdampf einzublasen, um sofort in dichten

Strömen grünes Nitrosobenzol daraus abzutreiben, das durch Verwandlung in Benzolazo-α-Naphtol weiter identifizirt wurde.

Die Anilinbildung war für die lange Versuchsdauer eine relativ kleine. Die aufgewandten 44 Ampèrestunden hätten der Theorie nach gereicht, um 27 $^1/_2$ g Nitrobenzol in Anilin zu überführen. Statt ausdessen fanden sich nur 1,08 g Anilin. Es ist dies in Uebereinstimmung mit der früher erläuterten geringen Depolarisationskraft des Phenyl-β-Hydroxylamins. Ueberdies enthielt der Elektrolyt auch Azoxybenzol und es ist die Anilinbildung zu einem Bruchtheil wohl dessen Reduktion zuzuschreiben, die in dem schwach sauren Elektrolyten nicht auf der Zwischenstufe des Hydrazobenzols durch die Benzidinumlagerung eingeschränkt bezw. aufgehalten wird.

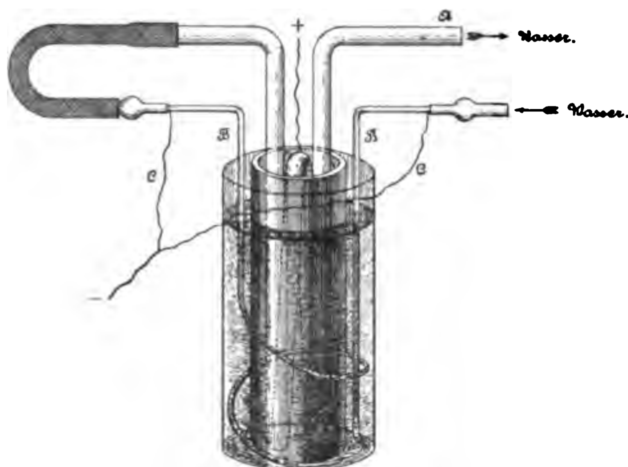


Fig. 186.

In einer späteren Mittheilung (Zeitschr. f. Elektroch. **5**. 77) beschreibt F. Haber einen Weg, um das bisher nur durch seine Abkömmlinge nachgewiesene Phenyl-β-Hydroxylamin aus dem Elektrolyten in Substanz zu gewinnen.

Den benutzten Apparat zeigt Fig. 186. Die Kathode *BB* ist ein wasserdurchflossenes Spiralrohr aus dünnem Platin (Rohrumfang 10 mm), dessen vom Elektrolyten bespülte Fläche 50 qcm betrug. Sie umschloss eine Thonzelle, in welcher das Glasrohr *A* als Kühler angeordnet war. Als Anode diente ein Platinblech in der Thonzelle. Die Platinspirale erhielt ihre Stromzufuhr durch die an die Schlauchansatzstücke gelötheten Kupferdrähte *CC*. Durch die Spirale *BB* und den Glaskühler *A*, welche durch einen Kautschukschlauch verbunden waren, wurde in der Pfeilrichtung Eiswasser geleitet und

der ganze Apparat in Kochsalz-Eismischung eingebettet. Auf diese Weise blieb die Temperatur im Kathodenraume stets unter 20°. Die Anodenlösung war verdünnte Schwefelsäure, die Kathodenlösung, wie früher angegeben, eine mit Wasser auf 850 ccm verdünnte Lösung von 20 g Nitrobenzol in 430 ccm Eisessig. Für jeden Versuch wurden 300 ccm dieser Mischung verwendet. Die Thonzelle blieb vor dem Versuch, mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, eine Zeit lang stehen. Es wurde eine Stromstärke von 4 Amp. benutzt bei einer Badespannung von etwa 20 Volt und jeweils 10 Ampère-Stunden zugeführt.

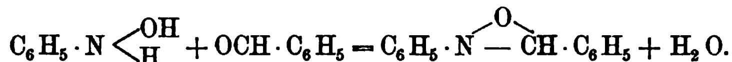
Die gelb gefärbte Kathodenlösung wurde nach Stromunterbrechung im Scheidetrichter mit Wasser und Aether versetzt, die ätherische Schicht abgehoben, nochmals mit Wasser gewaschen und von den letzten gelösten Antheilen Säure durch Schütteln mit einer Aufschwemmung von gebrannter Magnesia in Eiswasser befreit. Der so entsäuerte, dann mit Chlorcalcium getrocknete Aether hinterliess beim Abdunsten ein Oel, welches mit niedrig siedendem Petroläther versetzt wurde. Der Petroläther nimmt Nitrobenzol und Azoxybenzol auf, während sich Phenyl-β-Hydroxylamin sofort in den charakteristischen feinen Nadeln abscheidet. Durch Lösen in Benzol und erneute Fällung mit Petroläther wird es von kleinen Mengen noch anhaftender Verunreinigungen in üblicher Weise befreit. Die Ausbeute betrug bei der geschilderten Aufarbeitung des Elektrolyten bei den einzelnen Versuchen je 0,5 bis 0,9 g.

Um zu erweisen, dass die geschilderte Reduktionsweise auch bei analogen Nitrokörpern zu dem Hydroxylaminderivat führt, wurde das Nitrobenzol in der Kathodenlösung durch o-Nitrotoluol ersetzt. Da das von Bamberger[1] dargestellte o-Tolylhydroxylamin ölig und deshalb in kleinen Mengen schlechter rein zu gewinnen ist, versetzt man die gesammte Kathodenlösung nach Unterbrechung des Stromes (Elektrolyse genau nach den vorstehend gemachten Angaben) mit Bichromat und Schwefelsäure und bläst Wasserdampf ein. Es gehen reichliche Mengen grüner Tropfen von o-Nitrosotoluol über. Der Elektrolyt enthielt also o-Tolylhydroxylamin in erheblicher Menge.

In seinen Studien über die elektrolytische Reduktion der Nitrogruppe stellt sich W. Löb (Zeitschr. f. Elektrochemie 4. 428—437) zur Aufgabe, die einzelnen Phasen des Reaktionsverlaufes dadurch festzuhalten, dass er bei Gegenwart von Formaldehyd elektrolysirt, um so die Zwischenprodukte der Reduktion sofort nach

1) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 28. S. 248.

der Entstehung mit Formaldehyd zu kondensiren und weiterer Einwirkung zu entziehen. Er benutzt also einen ähnlichen Kunstgriff, wie füher Gattermann (dieses Jahrbuch 3. [1896] 307), der das Phenylhydroxylamin als Zwischenprodukt bei der Bildung des p-Amidophenols aus Nitrobenzol in der Weise nachwies, dass er dem Elektrolyten Benzaldehyd zusetzte und so dessen Kondensationsprodukt mit Phenylhydroxylamin, das Benzylidenphenylhydroxylamin, festhielt:



$$C_6H_5 \cdot N\!\!<\!\!{}^{OH}_{H} + OCH \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot N\overset{O}{\frown}CH \cdot C_6H_5 + H_2O.$$

Zunächst wurde eine Lösung von folgender Zusammensetzung:

10 (g) Gewichtstheile Nitrobenzol,
35 (g) Gewichtstheile rauchender Salzsäure,
25 (ccm) Volumtheile Wasser,
70 (ccm) Volumtheile Alkohol

in einen porösen Thoncylinder gefüllt, der eine cylindrische Bleikathode aufnahm; die Anodenflüssigkeit, verdünnte Schwefelsäure (1:10) befand sich in einem weiteren Gefäss; als Anode diente eine Platinscheibe. Der Stromkreis enthielt ein Amperemeter; die Bleicylinder hatten einen Durchmesser an den Grundflächen von 5 cm bei einer Höhe von 18 cm; die Thoncylinder einen Inhalt von 250 ccm.

Die elektrolytische Reduktion der oben angegebenen Flüssigkeit ohne Formaldehydzusatz gab bei sehr wechselnder Stromdichte und Temperaturen fast ausschliesslich Anilin, eine niedrigere Reduktionsphase wurde nicht beobachtet.

Die Lösung entsprach demnach der nothwendigen Anforderung, ohne Zusatzmittel die letzte Stufe der Reduktion glatt zu liefern, alle andern möglichen aber nur intermediär als Uebergangsphasen auftreten zu lassen.

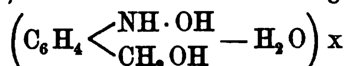
Bei Gegenwart von Formaldehyd wurden nun zwei Verbindungen erhalten, die vollständig nach Belieben darzustellen man durch Variation der Stromdichte in der Hand hat. Das Ergebniss lässt sich kurz so zusammenfassen, dass bei niedriger Stromdichte ein Kondensationsprodukt des Anilins mit Formaldehyd, bei höherer Spannung ein Kondensationsprodukt des Phenylhydroxylamins glatt erhalten wird.

a) Reduktion bei höherer Stromdichte.

Unterwirft man eine Lösung von 10 g Nitrobenzol in 35 g rauchender Salzsäure, 25 ccm einer 40 prozentigen Formaldehydlösung und 70 ccm gewöhnlichen Alkohol in der bereits geschilderten Anordnung der kathodischen Einwirkung eines Stromes von 5 Volt, wobei 2,0 Amp. die Zelle passiren (am besten bei einer Temperatur

von 45°—60°), so beginnt ohne sichtbare Wasserstoffentwicklung alsbald die Abscheidung eines rothen, flockigen Körpers, welche nach achtstündiger Einwirkung unter vollkommenem Verschwinden des Nitrobenzols beendet ist. Der abfiltrirte, mit Alkohol und Aether ausgewaschene Niederschlag stellt ein rothes, amorphes Pulver dar, das salzsaure Salz des p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkoholes und zwar einer polymeren Form.

Dieser Körper, von der Zusammensetzung:



$$\left(C_6H_4 < \begin{matrix} NH \cdot OH \\ CH_2OH \end{matrix} - H_2O\right) x$$

entsteht glatt durch Einwirkung von Formaldehyd auf Phenylhydroxylamin in salzsaurer Lösung, wie dies Kalle & Co. (D. R. P. Nr. 87972) angeben. Ersetzt man die Salzsäure (35 g) im Elektrolyten durch Schwefelsäure (10 g), so ist keine Erwärmung erforderlich und die Reduktion lässt sich bequem in einem der von W. Löb früher (Zeitschr. f. Elektrochemie **3**. 185) beschriebenen Reduktionselemente darstellen. Die Reduktionsflüssigkeit wird in einen porösen Kohlencylinder gefüllt, der Bleicylinder fest auf den Boden des letzteren eingesetzt und das ganze System in ein weiteres Gefäss mit 1,5% Schwefelsäure getaucht, in welche der amalgamirte Zinkcylinder taucht.

Bei Kurzschluss zwischen Zink und Blei ist in 20—22 Stunden das Nitrobenzol vollständig in den p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkohol übergeführt.

b) Reduktion bei niederer Spannung.

Die Reduktionsflüssigkeit unter Verwendung von Salzsäure bleibt in der Zusammensetzung genau die gleiche, wie die bei den unter a) beschriebenen Versuchen. Die Anwendung konzentrirter Schwefelsäure ist jedoch für die Gewinnung des im Folgenden beschriebenen Kondensationsproduktes ausgeschlossen.

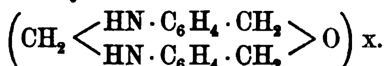
Bei einer Stromstärke von 1 Amp. geht die Reduktion, wenn man auf 30° erwärmt, sonst aber die früheren Versuchsbedingungen ungeändert lässt, in 10—12 Stunden zu Ende.

Auftreten einer regelmässigen Wasserstoffentwicklung gilt als Zeichen des Reaktionsschlusses.

Die elektrolysirte Flüssigkeit wird wie folgt behandelt: Durch einen Dampfstrom wird zunächst der Alkohol entfernt, und unter Kühlung durch verdünnte Ammoniaklösung die Base in Form eines amorphen, hellgelben Niederschlages in Freiheit gesetzt. Nach dem Filtriren wird sie auf Thontellern getrocknet (nicht bei 100°) und durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Aether gereinigt. Man

erhält sie so als schwach gelb gefärbtes, amorphes Pulver, welches bei hoher Temperatur ohne zu schmelzen sich zersetzt. Die Verbindung ist bisher noch nicht dargestellt worden und findet sich nicht unter den in der Literatur beschriebenen Einwirkungsprodukten des Formaldehydes auf Anilin.

Die gewonnene, aus Chloroform und Aether gereinigte Base ist im Gegensatz zu dem polymeren p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkohol ein einheitlicher reiner Körper, dessen Analysen, Verhalten sowie die Bildungsweise aus Anilin und Formaldehyd ihn als Methylendi-p-Anhydroamidobenzylalkohol erscheinen lassen von der Formel



$$\left(CH_2 < \begin{matrix} HN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \\ HN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \end{matrix} > O\right) x.$$

Die Base ist leicht löslich in verdünnten Säuren, Chloroform und Anilin; schwerer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Alkalien, Aether und Ligroin.

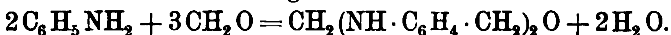
Die Auflösungen in Säuren sind bei geringer Konzentration gelb, bei stärkerer Konzentration roth. In konzentrirter Schwefelsäure ist die Base ohne Färbung ziemlich schwer löslich.

Das salzsaure Salz ist gelblichroth gefärbt, amorph, in Wasser löslich, ebenso in verdünnter Salzsäure und Anilin.

Natriumnitrit in saurer Lösung erzeugt sofort einen gelben Niederschlag einer Nitrosoverbindung.

Die ursprüngliche Base ist äusserst beständig und kann ohne Zersetzung mit konzentrirter Natronlauge gekocht werden. Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd führt zu einer noch nicht näher untersuchten Säure.

Den Bildungsvorgang kann man sich leicht veranschaulichen. Der Formaldehyd wirkt hier, ebenso wie bei der unter a) beschriebenen Reaktion nicht nur auf die reduzirte Nitrogruppe, sondern gleichzeitig auf Wasserstoff in Parastellung zu derselben.



$$2 C_6H_5NH_2 + 3 CH_2O = CH_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2O + 2 H_2O.$$

Anders als beim Nitrobenzol verläuft die Reduktion beim p-Nitrotoluol.

Suspendirt man 10 g fein zerriebenen p-Nitrotoluols in 100 ccm rauchender Salzsäure und elektrolysirt das Gemisch bei 5 Volt Spannung mit einem Strome von 1,7 Amp., so ist nach 24 stündiger Einwirkung des Stromes das Nitrotoluol verschwunden. Aus der klaren Lösung lässt sich das p-Toluidin quantitativ gewinnen.

Da aus Nitrobenzol unter diesen Umständen im Wesentlichen p-Chloranilin entsteht, die p-Stellung jedoch beim p-Nitrotoluol durch die Methylgruppe besetzt ist, so hätte hier immerhin o-Chlor-p-Toluidin auftreten können.

Für die Reduktion in alkoholisch-salzsaurer Lösung wurde die gleiche Zusammensetzung, nur ohne Formaldehyd gewählt, wie bei den späteren in Gegenwart von Formaldehyd ausgeführten Versuchen.

10 g p-Nitrotoluol wurden in 80 ccm Alkohol gelöst, 35 ccm Wasser und 35 g rauchende Salzsäure hinzugefügt. Die Lösung wurde während 18 Stunden der kathodischen Einwirkung eines Stromes von 1,5 Amp. bei 4 Volt Spannung ausgesetzt. Es beginnt sogleich nach Stromschluss schwache Gasentwicklung, wobei zuweilen Krystallisation des p-Nitrotoluoles erfolgt. Nach der angegebenen Reaktionsdauer ist die Lösung aber wieder klar, nur schwach bräunlich gefärbt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird der Alkohol durch einen Dampfstrom entfernt und nach Uebersättigung mit Natronlauge durch Destillation mit Wasserdampf das p-Toluidin in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen.

Arbeitet man in gleicher Weise, jedoch unter Zusatz eines Ueberschusses von Formaldehyd, so erhält man als Reduktionsprodukte in nahezu gleicher Menge p-Dimethyltoluidin und p-Dimethylenditoluidin.

Der Formaldehyd greift erst in den letzten Reduktionsgrad, in das p-Toluidin ein und erzeugt das Dimethylenditoluidin. Dies wird aber bei Gegenwart des Formaldehydes sogleich weiter reduzirt zu Dimethyltoluidin und Toluidin. Letzteres fällt von Neuem der Einwirkung des Formaldehydes anheim und bei Erreichung eines gewissen Gleichgewichtszustandes, wahrscheinlich in Abhängigkeit von der Konzentration des Formaldehydes, macht die Reaktion Halt. Das Ergebniss ist eine ungefähr gleich grosse Menge von p-Dimethyltoluidin und p-Dimethylenditoluidin.

Der Vorgang lässt sich in folgender Weise formuliren:

1. $$CH_3 \cdot C_6H_4 . NO_2 + 6H = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + 2H_2O,$$

2. $$2CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + 2CH_2O$$
$$= CH_3 \cdot C_6H_4 N \genfrac{<}{>}{0pt}{}{CH_2}{CH_2} NC_6H_4 \cdot CH_3 + 2H_2O,$$

3. $$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \genfrac{<}{>}{0pt}{}{CH_2}{CH_2} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + 4H$$
$$= \underline{CH_3 \cdot C_6H_4 N \cdot (CH_3)_2} + H_2NC_6H_4 \cdot CH_3,$$

4. $$2CH_3 \cdot C_6H_4 NH_2 + 2CH_2O$$
$$= \underline{CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \genfrac{<}{>}{0pt}{}{CH_2}{CH_2} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 + 2H_2O.}$$

10 g p-Nitrotoluol werden in 80 ccm Alkohol gelöst und der Lösung eine Mischung von 35 ccm 40 prozentiger Formaldehydlösung

und 35 g rauchender Salzsäure hinzugesetzt. Die klare, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wird sodann 24 Stunden durch einen Strom von 1,6 Amp. bei 4—4,5 Volt Spannung bei Zimmertemperatur reduzirt. Hierbei färbt sich die Lösung ohne sichtbare Wasserstoffentwicklung zunächst tief braun. Gegen Ende der Reduktion schwindet die Farbe mehr und mehr, bis schliesslich die Flüssigkeit nahezu wasserhell geworden ist.

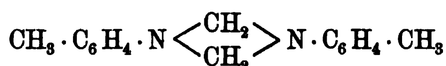
Die klare, elektrolysirte Flüssigkeit wird nun stark mit Wasser verdünnt und durch einen Dampfstrom vom Alkohol und überschüssigen Formaldehyd befreit. Hiernach wird mit Alkali übersättigt und durch Destillation mit Wasserdampf das p-Dimethyltoluidin abgetrieben. In der alkalischen Flüssigkeit befindet sich das Dimethylenditoluidin in Form eines bald erstarrenden gelblichen Oeles.

Das p-Dimethyltoluidin wird ausgeäthert, getrocknet und über freier Flamme destillirt. Es zeigt sofort den richtigen Siedepunkt 207°—209°.

Die Identität wurde durch eine Reihe von Analysen und Reaktionen festgestellt.

Die Menge des unter den beschriebenen Bedingungen entstandenen Dimethyltoluidins beträgt an Rohprodukt 5,5 g, an durch Destillation gereinigtem Produkt 5 g.

Die alkalische, vom Dimethyltoluidin befreite Lösung wird ausgeäthert, die ätherische Schicht filtrirt und eingedunstet. Es hinterbleibt ein klarer, hellbrauner Syrup (ca. 5 g), welcher beim Anreiben mit wenig Alkohol allmählich fest wird. In ihm liegt das Dimethylenditoluidin von der Formel



$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \langle {CH_2 \atop CH_2} \rangle N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$$

vor, wie die Vergleichung mit dem auf chemischem Wege hergestellten Körper ergab. Einmal in festem Zustande, welcher nicht immer leicht zu erreichen ist, lässt es sich aus viel verdünntem Alkohol in verfilzten Nadeln krystallisirt erhalten, die bei 119° nach vorhergehendem Weichwerden zusammensintern und bei 125° zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen sind.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid tritt allmähliche Polymerisation ein; es resultirt ein weisser krystallinischer, in Alkohol, Aether und Wasser unlöslicher Körper, welcher bei 280° noch nicht geschmolzen ist und der gleichfalls die Zusammensetzung des Dimethylenditoluidins besitzt.

Ersetzt man bei der elektrolytischen Reduktion die Salzsäure durch konzentrirte Schwefelsäure, so tritt dieselbe Reaktion ein; desgleichen beim Ersatz der konzentrirten Salzsäure durch verdünnte.

W. Löb hat sich die oben beschriebene elektrochemische Gewinnung des p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkohols und des Methylendi-p-Anhydroamidobenzylalkohols sowie analoger Produkte patentrechtlich schützen lassen (D. R. P. Nr. 100610 und Nr. 99312, beide vom 17. Januar 1897).

K. Elbs ist es in Gemeinschaft mit O. Kopp, A. Rohde und B. Schwarz gelungen, die elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokörper in alkalischer Lösung durch eine Reihe von Beobachtungen schrittweise zu verbessern, so dass sie jetzt ein gutes Darstellungsverfahren genannt werden kann, welches für die Gewinnung vieler Azoxy- Azo- und Hydrazokörper entschiedene Vorzüge vor dem rein chemischen Verfahren besitzt. (Zeitschr. für Elektrochemie **5**. 108—113. 113—115. 322—324.)

Zunächst zeigte sich, dass die Bildung von Azokörpern ein vollkommen und die von Hydrazokörpern ein nahezu quantitativ verlaufender Prozess ist, insofern, als bei geeigneten Stromdichten kein freier Wasserstoff an der Kathode auftritt. Die Abmessung der A.-St. ersetzt bei der elektrolytischen Reduktion das Abwiegen des Reduktionsmittels bei einer quantitativ verlaufenden rein chemischen Reduktion.

Ferner liess sich die Platin- oder Quecksilberkathode durch eine solche aus Nickel, Eisen oder Kupfer ersetzen, am besten durch ein Nickeldrahtnetz. Da mit der Konzentration an Nitrokörper und mit der Temperatur die zulässige Stromdichte steigt, arbeitet man mit siedender Kathodenflüssigkeit, wobei die meisten Nitrokörper auch in wässerigem Alkohol reichlich löslich sind; durch die heftige Siedebewegung wird zugleich eine Rührvorrichtung ersetzt.

Weiterhin erwies es sich als vortheilhaft, den verdünnten Weingeist durch Zusatz von essigsaurem Natrium statt Aetznatron leitend zu machen, wobei die Kathodenflüssigkeit erst während des Prozesses und nur bis zu dem Grade alkalisch wird, als es die ausgeschiedenen Natriumionen bedingen. Abgesehen davon, dass hierdurch die Thonzellen sehr geschont werden und an ihrer Stelle auch Säcke aus dichtem Baumwollstoff als Anodenkammern brauchbar sind, hat das Natriumacetat noch den Vorzug, die Löslichkeit der meisten Nitrokörper in verdünntem Weingeist weniger zu beeinträchtigen als Aetznatron.

Endlich ergab sich, dass meist viel höhere Stromdichten zulässig seien, als man bisher angenommen hatte, so dass die Reduktionen unerwartet kurze Zeit — 20 bis 30 Minuten für Azokörper, 40 bis

60 Minuten für Hydrazokörper — beanspruchen. Dadurch werden eine ganze Reihe von Unbequemlichkeiten, wie Zerstörung der Diaphragmen, Verharzung der Reduktionsprodukte, Eintritt von Nebenreaktionen, Diffusion von Kathoden- und Anodenflüssigkeit, wesentlich eingeschränkt.

Sehr wichtig ist es, dass für die Reduktion von Nitro- zu Azokörpern die Stromdichte mehrfach höher sein darf, als für die weitere Reduktion der Azo- zu Hydrazoverbindungen; sie beträgt im ersten Falle 8—16 Amp., im zweiten 1—4 Amp. auf 1 qdm. Stellt man in einer Operation aus einem Nitrokörper einen Hydrazokörper dar und arbeitet mit konstantem Strom von hoher Dichte, so kann man auf Bruchtheile einer Minute genau voraussagen, wann die Wasserstoffentwicklung eintritt, welche anzeigt, dass die Reduktion zum Azokörper vollendet ist und die weitere zum Hydrazokörper beginnt. Auf diesem Umstande beruht es, dass man so leicht die Azokörper als Zwischenprodukte in vorzüglicher Ausbeute rein erhalten kann. Dem gegenüber charakterisirt sich die Zwischenstufe der Azoxykörper kaum durch irgend welche äussere Anzeichen, und meist enthält die Kathodenflüssigkeit zu dem Zeitpunkte, wo die zur Erzeugung eines Azoxykörpers nöthige Strommenge zugeführt ist, neben noch unverändertem Nitrokörper bereits Azokörper. Es sind also nach diesem Verfahren Azoxykörper gewöhnlich nur dann leicht zu gewinnen, wenn sie durch Schwerlöslichkeit sich auszeichnen und in dem Maasse, wie sie sich bilden, auskrystallisiren. Im Allgemeinen eignet sich mithin das Verfahren zur Gewinnung von Azo- und Hydrazokörpern in weitem Umfange, von Azoxyverbindungen dagegen nur in besonderen Fällen.

Die Frage, welche Klassen von Mononitroverbindungen sich mit Erfolg auf die erläuterte Weise zu Azo- und Hydrazokörpern reduziren lassen, kann einstweilen nicht erschöpfend beantwortet werden, da es hierzu einer systematischen Fortführung der bisherigen Untersuchungen bedarf.

Für die Reduktion kleiner Mengen bis zu 20 g Nitrokörper eignen sich schlanke Bechergläser, in welche man eine Thonzelle gewöhnlicher Form einsetzt; sie dient als Anodenkammer und enthält eine Anode aus Platin oder Blei, eingetaucht in heiss gesättigte wässerige Sodalösung; in dem engen Raume zwischen Thonzelle und Becherglas steht ein Cylinder aus Nickeldrahtnetz, eingetaucht in die Kathodenflüssigkeit. Wenn man die Lösungen heiss einfüllt, so gerathen sie durch die Stromwärme bei einer Stromdichte von 8—16 Amp. auf 1 qdm Kathodenoberfläche bald ins Sieden; hierbei

wirkt das obere leere Drittel des Becherglases als Kühler, so dass nur wenig Alkohol verdampft, der nöthigenfalls leicht ersetzt werden kann.

Für eine Anzahl von Substanzen sind im Folgenden die speziellen Bedingungen ihrer Darstellung in ganz kleinem Maassstabe angegeben.

1. Azobenzol $C_6H_5N=NC_6H_5$.

Kathodenflüssigkeit (Kfl.): 20 g Nitrobenzol,
5 g Natriumacetat,
200 ccm Alkohol von 70 %.

Höchst zulässige Stromdichte auf 100 qcm (D_{100}): 10 A.,
Strommenge in A.-St. (A.-St.): 17,4 A.-St.,
Ausbeute: 95 % der Theorie.

2. Hydrazobenzol $C_6H_5NH-NHC_6H_5$.

Nach der Reduktion zum Azobenzol wird mit $D_{100} = 2$ bis 3 Amp. weiter reduzirt, bis etwa 10 % mehr als die theoretisch erforderliche Elektricitätsmenge (4,35 A.-St.) zugeführt ist. Die Ausscheidung von krystallisirtem Hydrazobenzol beginnt schon gegen Ende der Reduktion und wird nach Beendigung derselben durch Abkühlung des Apparates unterstützt. Die abgesaugten Krystalle sind völlig rein; weniger rein ist das durch Eingiessen des Filtrates in schwefelammoniumhaltiges Wasser ausgefällte Produkt. Die Gesammtausbeute beträgt über 90 % der berechneten Menge.

3. o-Azotolulol $\underset{(1)}{CH_3}\cdot\underset{(2)}{C_6H_4}N=N\underset{(2)}{C_6H_4}\cdot\underset{(1)}{CH_3}$.

Kfl.: 18 g o-Nitrotoluol,
5 g Natriumacetat,
200 ccm Alkohol von 70 %.

D_{100}: 14 A. A.-St.: 15,7.

Ausbeute: 90—95 % der Theorie.

4. o-Hydrazotoluol $\underset{(1)}{CH_3}\cdot\underset{(2)}{C_6H_4}NH-NH\underset{(2)}{C_6H_4}\cdot\underset{(1)}{CH_3}$.

D_{100}: 2—3 A. A.-St.: 4,0—4,2.

Ausbeute: 85—90 % der berechneten Menge.

5. p-Azotoluol $\underset{(1)}{CH_3}\cdot\underset{(4)}{C_6H_4}N=N\underset{(4)}{C_6H_4}\cdot\underset{(1)}{CH_3}$

Kfl.: 15 g p-Nitrotoluol,
5 g Natriumacetat,
200 ccm Alkohol von 70 %.

D_{100}: 16 A. A.-St.: 15,7.

Ausbeute: 96 % der Theorie.

6. p-Hydrazotoluol $CH_3 \cdot C_6H_4NH—NHC_6H_4 \cdot CH_3$.
(1) (4) (4) (1)

D_{100}: 2 A. A.-St.: 4,0—4,2.

Ausbeute: 99 % der Theorie.

7. m-Azotoluol $CH_3 \cdot C_6H_4N = NC_6H_4 \cdot CH_3$.
(1) (3) (3) (1)

Versuchsdaten:

10 g m-Nitrotoluol 1 g Natriumacetat 250 ccm Alkohol von 70 %	D_{100} 7—8 Amp. Strommenge 7,9 A.-St.

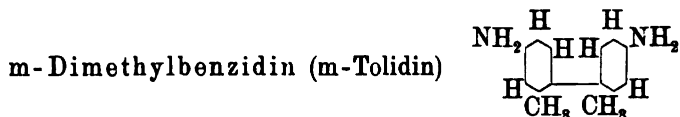
Ausbeute (aus 30 g m-Nitrotoluol 21 g m-Azotoluol) = 91 % der Theorie. Es wird zur Darstellung des Azokörpers zweckmässig etwas mehr als die theoretische Strommenge von 7,9 A.-St. eingeführt und durch die noch warme alkoholische Lösung nach der Elektrolyse noch einige Zeit Luft geblasen; auf diese Weise ist man sicher, dass nur Azotoluol in der Lösung ist, etwa gebildetes Hydrazotoluol wird durch die Luft zu Azotoluol oxydirt. Man kann alsdann die gesammte Reaktionsflüssigkeit durch Destillation von Alkohol befreien und das als gelbrothes Oel zurückbleibende Azotoluol nach dem Erstarren aus heissem Alkohol umkrystallisiren; gelbrothe, prismatische Bläter von Sm.-P.-54°. Aus Aether krystallisiren hochrothe dicke Prismen von gleichem Schmelzpunkt.

8. m-Hydrazotoluol $CH_3 \cdot C_6H_4NH—NHC_6H_4 \cdot CH_3$.
(1) (3) (3) (1)

10 g m-Nitrotoluol 1 g Natriumacetat 250 ccm Alkohol von 70 %	D_{100} 7—8 Amp. Strommenge 10,0 A.-St.

Die Reduktion verläuft ganz normal; schickt man etwas mehr als die theoretische Strommenge hinein, so erhält man eine schwach gelb gefärbte Lösung, die sich sehr schnell an der Luft rothgelb färbt; um die Oxydation des gebildeten Hydrazotoluoles zu vermeiden, wird zweckmässig weiter Strom zugeführt und unter Kühlung die alkoholische Lösung so lange mit Wasser versetzt, bis keine ölige Abscheidung mehr wahrgenommen wird, dann erst wird die Elektrolyse unterbrochen und die ausgeschiedenen Oeltropfen durch Aether aufgenommen.

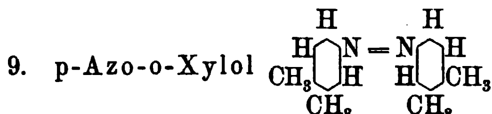
Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers ein gelbes dickflüssiges Oel, welches den Hydrazokörper darstellt. Dass fast reines m-Hydrazotoluol vorliegt, beweist die Umlagerung des Oeles zum:

m-Dimethylbenzidin (m-Tolidin) 

es bleiben bei der Umlagerung des Oeles nur Spuren von m-Azotoluol übrig (durch Oxydation des Hydrazokörpers an der Luft gebildet).

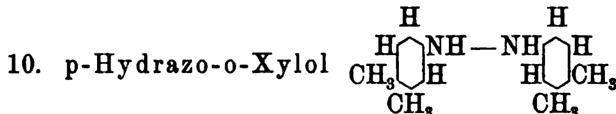
Die ätherische Lösung des Oeles oder dieses selbst, wie vorstehend angegeben dargestellt, wird mit etwas mehr als der theoretischen Menge zehnprozentiger Salzsäure versetzt, damit erhitzt bis klare Lösung eintritt, und filtrirt. Das Chlorhydrat krystallisirt nach dem Erkalten in glänzenden Schuppen aus. Ausbeute an salzsaurem Salz von Nitrotoluol aus gerechnet 70 % der Theorie. Das Sulfat wird aus der wässerigen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure als Krystallniederschlag gefällt.

Die freie Base fällt durch Alkali aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrates als harzige Masse, die durch Oxydation schnell schwarz wird.

9. p-Azo-o-Xylol 

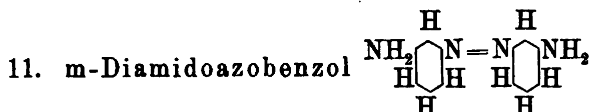
Kfl.: 18 g p-Nitro-o-Xylol,
5 g Natriumacetat,
200 g Alkohol von 70 %.
D_{100}: 14 Amp. Amp.-St.: 14,2.
Ausbeute: 90—95 % der Theorie.

Die Lösung des Nitrokörpers färbt sich sofort nach Stromschluss tiefroth, wird aber nach wenigen Minuten wieder hell rothgelb. Gegen Ende des Prozesses beginnt das schwerlösliche p-Azo-o-Xylol in gelbrothen Nadeln auszukrystallisiren; Schmelzpunkt: 141°.

10. p-Hydrazo-o-Xylol 

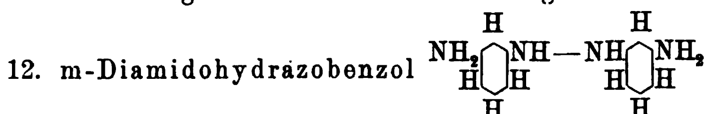
Man muss, um die Abscheidung von krystallisirtem p-Azo-o-Xylol zu verhindern, welches sich der weiteren Reduktion entziehen würde, in verdünnterer Lösung arbeiten:

Kfl.: 10 g p-Nitro-o-Xylol,
5 g Natriumacetat,
200 ccm Alkohol von 70 %.
D_{100}: Zur Umwandlung in p-Azo-o-Xylol 12 Amp., von da ab 3 Amp. Amp.-St.: 14,2 + 4,0 = 18,2.
Ausbeute: 70—80 % der Theorie.

11. m-Diamidoazobenzol 

Kfl.: 20 g m-Nitranilin,
5 g Natriumacetat,
200 g Alkohol von 70 %.
D_{100}: 12 A. A.-St.: 15,5.
Ausbeute: 85—90 % der Theorie.

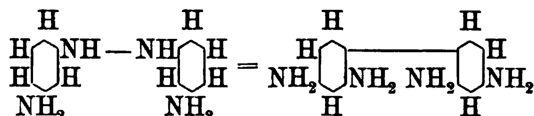
Man lässt die Hauptmenge des Azokörpers durch Abkühlung auskrystallisiren, saugt die Krystallmasse ab und fällt aus dem Filtrate den Rest in weniger reinem Zustande durch Eingiessen in Wasser.

12. m-Diamidohydrazobenzol 

D_{100}: 2—3 Amp. Amp.-St.: 4,0.
Ausbeute: 75—80 % der Theorie.

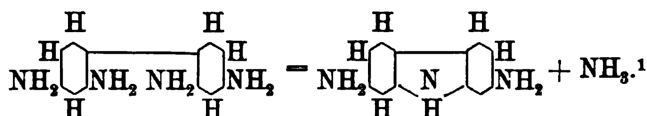
Der Hydrazokörper fällt im Laufe der Reduktion als gelblichweisses, sandiges Krystallpulver aus, und zwar nach der Abkühlung so vollständig, dass sich ein Aufarbeiten der Mutterlauge nicht lohnt. Unter dem Mikroskop erkennt man, dass das Krystallpulver aus lauter einzelnen rhomboëderähnlichen Krystallen besteht, welche krystallographisch gut ausgebildet, durchsichtig und stark lichtbrechend sind. m-Diamidohydrazobenzol fängt bei 135° an sich zu röthen und schmilzt unscharf bei 152°. In Wasser, Aether, Ligroin und Benzol ist es fast unlöslich, in siedendem Alkohol sehr schwer löslich. In feuchtem oder gelöstem Zustande oxydiert es sich an der Luft ziemlich rasch zu m-Diamidoazobenzol; doch verläuft diese Oxydation bei grösseren Mengen weder vollständig noch glatt, da immer etwas Verharzung dabei eintritt.

m-Diamidohydrazobenzol lagert sich mit Säuren um in das schon von Täuber[1] erhaltene m-Diamidobenzidin:



Das Verhalten stimmt mit den Angaben Täubers überein; beispielsweise liefert das Diamidobenzidin beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck m-Diamidocarbazol:

1) Täuber, B. 23, 797.



Durch die elektrolytische Reduktion des m-Nitranilins wird das m-Diamidobenzidin ein leicht zugänglicher Körper; da jedoch die Umlagerung des m-Diamidohydrazobenzols nur unter bestimmten Bedingungen glatt verläuft, so werden diese im Folgenden genau angegeben.

Man übergiesst 1 Theil m-Hydrazoanilin mit 10 Theilen Alkohol, der mit schwefliger Säure gesättigt ist, erwärmt auf dem Wasserbade am Rückflusskühler und giebt langsam 4 bis 5 Theile konzentrirte Salzsäure zu; wenn nach etwa einstündigem Kochen alles Hydrazoanilin in eine weisse, blättrige Krystallmasse umgewandelt ist, so kühlt man ab, saugt das salzsaure m-Diamidobenzidin ab und deckt es mit wenigen Tropfen konzentrirter Salzsäure; die violettbraune Mutterlauge nützt man am bequemsten dadurch aus, dass man sie für eine zweite Umlagerung verwendet. Das salzsaure Diamidobenzidin ist, wie die meisten anderen Salze dieses Tetramins, leicht löslich in Wasser und nur mit Verlust umzukrystallisiren.

Um die freie Base zu erhalten, löst man das salzsaure Salz in wenig Wasser und versetzt mit einem Ueberschuss von konzentrirter Natronlauge, wodurch die Base krystallinisch und nahezu farblos ausfällt und abgesaugt werden kann; ihr Schmelzpunkt liegt bei 166°. Durch langsame Krystallisation aus wenig Alkohol erhält man das Diamidobenzidin in grossen, sehr gut ausgebildeten, dicken Tafeln, welche jedoch violettbraun gefärbt sind.

13. m-Diamidoazotoluol aus m-Nitro-p-Toluidin.



Kfl.: 20 g m-Nitro-p-Toluidin,
6 g Natriumacetat,
300 ccm Alkohol von 60%.

D_{100}: 4 bis 5 Amp. Amp.-St.: 14,1.

Ausbeute: 80% bis 90% der Theorie an Rohprodukt.

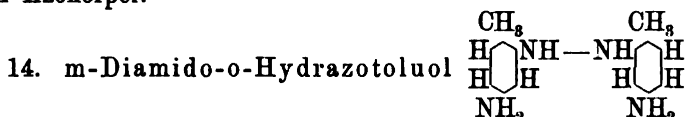
Die auffällig geringe Stromdichte von D_{100} = 4 bis 5 Amp. darf nicht überschritten werden, weil man sonst ein durch m-Toluylendiamin stark verunreinigtes, schlecht krystallisirendes Reduktions-

---

1) Täuber, B. 23, 3266.

produkt erhält; wäre dieser Umstand nicht, so könnte man bis zu D_{100} = 20 Amp. gehen, da bei dieser Stromdichte noch keine Wasserstoffentwicklung eintritt.

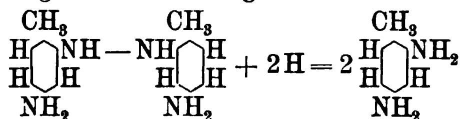
Die Gewinnung eines einheitlichen Azokörpers aus dem Reaktionsprodukt stösst auf Schwierigkeiten. Wenn man nämlich durch Wasserzusatz zur Kathodenflüssigkeit den Azokörper ausfällt, so erhält man gewöhnlich eine rothbraune krystalline Masse, welche hauptsächlich in Folge Verunreinigung durch m-Diamido-o-Azoxytoluol zwischen 132° und 156° schwankende Schmelzpunkte aufweist, durch Umkrystallisiren schwer rein zu erhalten ist und vielleicht zwei physikalisch verschiedene Formen von m-Diamido-o-Azotoluol enthält. Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln führt nur langsam und unter grossen Verlusten zu einem einheitlichen, bei 156° schmelzenden Azokörper.



D_{100}: 2 bis 3 Amp. Amp.-St.: 4,0.
Ausbeute: 40% bis 50% der berechneten Menge.

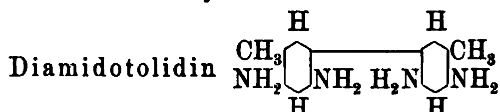
Bevor die erforderliche Strommenge vollständig zugeführt ist, beginnt man den Apparat zu kühlen, wodurch eine reichliche Krystallisation eintritt; man saugt rasch ab und deckt erst mit absolutem Alkohol, dann mit Petroläther. m-Diamido-o-Hydrazotoluol krystallisirt in kleinen, farblosen, gut ausgebildeten Prismen, löst sich schwer in Alkohol und schmilzt bei 178°; macht man die Bestimmung langsam, so findet man den Schmelzpunkt viel niedriger, weil durch Oxydation an der Luft Azokörper entsteht.

Die schlechte Ausbeute an Hydrazokörper rührt davon her, dass beträchtliche Mengen von m-Toluydendiamin entstehen; während also m-Nitranilin sich glatt zu m-Diamidohydrazobenzol reduziren lässt, trifft dies nicht zu für das Homologe. Man darf folglich nicht mehr als die berechnete Menge Strom zuführen, sonst sinkt die Ausbeute noch mehr in Folge der Umsetzung:



Der Gehalt an m-Toluylendiamin ist die Ursache, weshalb sich die Mutterlaugen des Hydrazokörpers und — falls man mit hohen Stromdichten reduzirt hat — auch die des Azokörpers an der Luft rasch schwarzbraun färben. Um das m-Toluylendiamin rein zu er-

halten und nachzuweisen, wurde die vom Diamidohydrazotoluol abgesaugte Kathodenflüssigkeit sofort destillirt, bis im Rückstande sich eine dunkle Oelschicht bildete, welche beim Abkühlen erstarrte und leicht vom Wasser getrennt werden konnte; hierauf wurde die möglichst getrocknete Masse über freier Flamme destillirt. Das Destillat erstarrte zu einer weissen, sich leicht bräunenden Krystallkruste, deren Schmelzpunkt bei 99°, deren Siedepunkt bei 280° lag; dieselbe erwies sich als reines m-Toluylendiamin.



1 Theil m-Diamido-o-Hydrazotoluol wird mit 6 Theilen Alkohol und 2 Theilen alkoholischer schwefliger Säure übergossen, am Rückflusskühler erwärmt und nach allmählicher Zugabe von 4 Theilen konzentrirter Salzsäure $^1/_4$ Stunde gekocht. Hierbei scheidet sich stets mehr oder weniger m-Diamidoazotoluol (Schmelzpunkt 157° bis 158°) aus als salzsaures Salz, dessen Menge beim Abkühlen noch zunimmt. Man filtrirt und dampf die braune Lösung ziemlich stark ein; es krystallisirt reichlich salzsaures Diamidotolidin aus, anfänglich in viereckigen Blättchen, später in scharfkantigen, weissen Prismen. Das Salz schwärzt sich in hoher Temperatur, ohne zu schmelzen, und hat nur eine geringe Neigung, an Luft und Licht sich zu bräunen.

Behufs Darstellung der freien Base löst man das salzsaure Salz in wenig Wasser und fällt durch konzentrirte Natronlauge die Base als weissen oder gelblichen, käsigen Niederschlag, den man durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in gelblichweissen oder rein weissen, harten Kryställchen erhält. Die trockene Substanz färbt sich an Luft und Licht kaum merklich, ein für ein Tetramin immerhin auffälliges Verhalten; bei 176° schmilzt sie unzersetzt. Durch Titration einer Lösung der Base in verdünnter Salzsäure mit Natriumnitrit lässt sich das Vorhandensein von vier diazotierbaren Amidogruppen in 1 Mol. nachweisen, was damit übereinstimmt, dass auch die Analysenergebnisse einem Diamidotolidin entsprechen.

Das eben erläuterte Verfahren zur elektrochemischen Darstellung von Azo- und Hydrazokörpern ist Gegenstand von Patenten der Anilinfabrik A. Wülfing (D. R. P. Nr. 100 233 und 100 234).

Ueber die elektrochemische Erzeugung gemischter Azokörper durch Reduktion von Mischungen zweier Nitrokörper findet sich in den Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **31.** 2201 eine vorläufige Mittheilung von W. Löb.

Auf eigenartige Weise vereinigt C. Kellner (D. R. P. Nr. 94 736 vom 14. Februar 1896) die technische Alkalichloridelektrolyse mit der elektrochemischen Reduktion von Nitrokörpern. Beistehende Figur giebt ein schematisches Bild der hierzu dienenden Einrichtung.

I ist die Zelle, in welcher die Zersetzung des Alkalisalzes stattfindet. In ihr bildet *b* eine widerstandsfähige Anode, während die Kathode aus einer Quecksilberschicht besteht, welche, durch den Syphon hindurchgehend, gleichzeitig die Lösungsanode der Zelle *II* bildet, in welcher sich als Kathode eine dritte Elektrode *c* befindet. In *II* vollzieht sich der Reduktionsprozess.

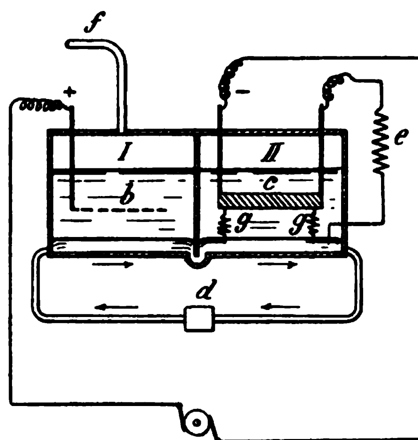


Fig. 187.

Angenommen, es befindet sich in *I* als Elektrolyt die wässerige Lösung eines Alkalichlorides und in *II* die zu reduzirende Nitroverbindung in einer verdünnten alkoholischen Lösung.

Bei Schliessung des Stromes wird an der Anode *b* Chlor frei, das durch Rohr *f* entweicht. Die als Kathode in *I* fungirende Quecksilberschicht nimmt das sich ausscheidende Alkalimetall auf und bildet damit Amalgam, das durch die Pumpe *d* oder auf irgend eine andere Art nach *II* befördert wird.

In der Zelle *II* ist das so erzeugte Alkaliamalgam als Lösungsanode einer dritten Elektrode *c* gegenübergeschaltet, mit welcher es durch die Leitungen *gg* zu einem kurzgeschlossenen Elemente verbunden ist. Das in dem Quecksilber enthaltene Alkalimetall wird oxydirt, während an der Elektrode *c* Wasserstoff auftritt, welcher in statu nascendi auf die in *II* enthaltenen Nitroverbindungen wirkt.

Die Regulirung der gewünschten Reduktion kann nun auf zweifache Weise geschehen.

1. Durch Veränderung des Hauptstromes, indem dadurch mehr oder weniger Alkalimetall in das Quecksilber niedergeschlagen und dementsprechend auch die Lösungsanode der Zelle *II* stärker oder schwächer mit Natrium gespeist wird.

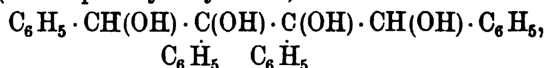
2. Dadurch, dass man die Zersetzungsgeschwindigkeit des in *II* befindlichen Amalgams regulirt. Dies geschieht, wenn man die Kurz-

schlüsse *g* entfernt und die Amalgamanode durch einen Regulirwiderstand *e* mit der Kathode *c* verbindet. Je grösser man nun den Gesammtwiderstand für das auf diese Weise geschlossene Element wählt, desto langsamer wird die Oxydation der Amalgamlösungsanode und dementsprechend auch die gewünschte Reduktion vor sich gehen.

Es gelingt auf diese Weise, die Reduktion so zu regeln, dass man aus Nitrokörpern nach Belieben vorzugsweise Azo-, Hydrazo- oder Amidokörper erhalten kann.

Das Wesen der Erfindung liegt in der möglichen billigen Massenerzeugung von Alkaliamalgam durch Elektrolyse und der direkten Verwendung desselben als Lösungsanode eines Sekundärelements zu Reduktionsprozessen organischer Verbindungen, speziell von Nitrokörpern zu Azo- und Hydrazoverbindungen, so z. B. der fabrikmässigen Darstellung von Hydrazo- und Azoverbindungen aus Nitrobenzol, Nitrotoluolen, Nitroxylolen, Nitroanisol.

H. Kauffmann, welcher früher (Zeitschr. f. Elektroch. **2.** 365) aus einer Lösung von Benzaldehydnatriumbisulfit an der Kathode die beiden isomeren Hydrobenzoine erhalten hat, giebt auf Grund inzwischen durchgeführter Versuche an (Zeitschr. f. Elektroch. **4.** 461), dass wässerig-alkoholische Lösungen von Aldehyden und Ketonen für elektrolytische Reduktion sich besser eignen als die Bisulfitverbindungen. Stellt man die Leitfähigkeit durch Zusatz von Säure zur Kathodenflüssigkeit her, so treten mehr Nebenprodukte auf, als wenn man sich hierzu des Aetznatrons bedient. Dies fällt insofern auf, als alkoholische Natronlauge schon an und für sich die meisten aromatischen Aldehyde und manche Ketone zersetzt; thatsächlich jedoch verläuft die elektrolytische Reduktion rascher als diese Zersetzungen und man erhält unter Anwendung einer Platinanode und einer Bleikathode in befriedigender Ausbeute aus Benzaldehyd $C_6H_5 \cdot CHO$ Hydrobenzoïn $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, aus Acetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ Acetophenonpinakon $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5}{>}C(OH)-C(OH){<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5}$, aus p-Tetramethyldiamidobenzophenon $(CH_3)_2NC_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$ p-Tetramethyldiamidobenzhydrol $(CH_3)_2NC_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$. Benzil $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ liefert als Hauptprodukt — $10^0/_0$ des angewandten Benzils — Benzoïnpinakon (Tetraphenylerythrit)



$$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot \underset{C_6H_5}{C(OH)} \cdot \underset{C_6H_5}{C(OH)} \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5,$$

neben Benzoësäure $C_6H_5 \cdot COOH$ und Benzilsäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}{>}C(OH) \cdot COOH$.

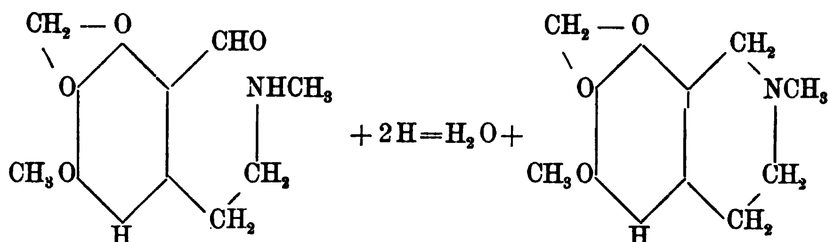
Die Reduktion wird in folgender Weise bewerkstelligt: In ein Becherglas wird eine Thonzelle eingesetzt, welche das Becherglas beinahe vollständig ausfüllt. Der enge Raum, der zwischen Thoncylinder und Becherglas übrig bleibt, wird mit der Anodenflüssigkeit, verdünnter Natronlauge (5%ige), angefüllt. Das Ganze erwärmt man in einem Wasserbade auf 70—80° und giebt dann in das Innere des Thoncylinders 30 ccm NaOH von 10% und eine siedend heisse Lösung von 10 g Benzil in 150 ccm Alkohol. Man elektrolysirt mit 2 bis 3 Amp., so dass die Temperatur anfänglich nicht sinkt. Unter ganz geringer Wasserstoffentwicklung verschwindet allmählich die rothviolette Färbung der alkoholischen Lösung. Nach einiger Zeit wächst der Widerstand der Zelle ganz beträchtlich; die Stromstärke wird allmählich geringer und die Zelle kühlt sich ab. Das Sinken der Temperatur ist bedeutungslos; ein Auskrystallisiren fester Stoffe aus der alkoholischen Lösung findet nicht statt, da die entstandenen Reduktionsprodukte in alkalischem Alkohol verhältnissmässig leicht löslich sind. Nach 6 Stunden ist der Versuch beendet; man giesst den Inhalt der Thonzelle in ziemlich viel Wasser, und filtrirt den sich ausscheidenden, festen weissen Körper ab. Im Filtrate kann Benzoësäure und Benzilsäure nachgewiesen werden. Der abfiltrirte Körper schmilzt bei etwa 190—200°; durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus Alkohol lässt sich aus ihm eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{28}H_{26}O_4$, das Benzoïnpinakon, isoliren. Die Ausbeute beträgt etwa 10% vom Gewicht des Benzils.

Der Tetraphenylerythrit bildet aus Alkohol feine, sich leicht verfilzende Nadeln, welche in allen Lösungsmitteln schwer löslich, in Wasser unlöslich sind. Nur Alkohol, der etwas Alkali enthält, nimmt grössere Mengen davon auf. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 235°; die Substanz zersetzt sich beim Schmelzen, wobei sich, wenn Luft Zutritt hat, neben anderen Körpern Benzil bildet.

In den alkoholischen Mutterlaugen sind noch mehrere, bezüglich ihrer Konstitution noch nicht sicher erkannte Substanzen vorhanden.

Reduzirt man Benzoïn $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ unter den nämlichen Bedingungen wie das Benzil, so erhält man gleichfalls das Pinakon, Tetraphenylerythrit.

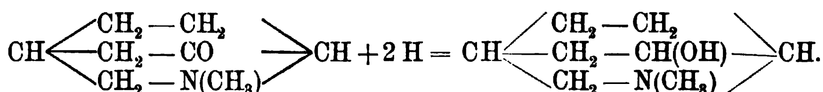
Nach E. Bandow und R. Wolffenstein (Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. **31**. 1577) (D.R.P. Nr. 94949) lässt sich Kotarnin, auch in unreinem Zustande, weit leichter auf elektrochemischem als auf dem üblichen chemischen Wege in reines Hydrokotarnin überführen nach der Gleichung:



Als Kathodenflüssigkeit dient eine Lösung von 30 g Rohkotarnin in 170 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), als Anodenflüssigkeit verdünnte Schwefelsäure; Anode und Kathode bestehen aus Platinblech; bei einer Kathodenstromdichte von 3,5 Amp. (auf 1 qdm?) beträgt die Badspannung 5,3 Volt. Die anfänglich bräunliche Kotarninlösung wird allmählich heller, schliesslich nach etwa 4 Stunden farblos, und die Elektrolyse ist beendigt, sobald eine herausgenommene Probe mit Ammoniak eine rein weisse Fällung giebt, die sich durch den Schmelzpunkt 55° als reines Hydrokotarnin erweist.

In gleicher Weise gelingt die Ueberführung von Hydrastinin $C_{11}H_{13}NO_3$ in Hydrohydrastinin $C_{11}H_{13}NO_2$.

Auf die Darstellung labiler unsymmetrischer Alkamine der cyklischen Acetonbasen bezieht sich das D. R. P. Nr. 96362 der Chem. Fabrik auf Aktien vorm. F. Schering. Nachdem schon im D. R. P. Nr. 95623 dieser Firma gezeigt war, dass man von Triacetonamin, Vinyldiacetonamin und ähnlichen Basen durch elektrolytische Reduktion zu den entsprechenden Alkaminen gelangen kann und diejenigen cyklischen Ketonbasen, welche zu unsymmetrischen Alkaminen führen, hierbei ausschliesslich in die labilen Alkamine übergehen, wird jetzt die Darstellung von reinem Tropin, frei von Pseudotropin, aus Tropinon beschrieben:



Als Kathodenflüssigkeit dient eine Lösung von Tropinon in wässeriger, ammoniakalisch gemachter Ammoniumsulfatlösung, als Anodenflüssigkeit verdünnte Schwefelsäure.

Die Bildung von Indigweiss aus Indigblau beruht auf einer Reduktion des Farbstoffes im Sinne der Gleichung



$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2\,H = C_{16}H_{12}N_2O_2;$$

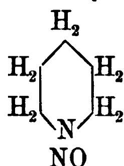
technisch wird dies durch Reduktionsmittel, beispielsweise Zinkstaub und Alkali, bewerkstelligt. Versuche, durch elektrolytische Wasserstoffzufuhr an der Kathode Indigblau in Indigweiss umzuwandeln, also eine elektrochemische Küpenbildung durchzuführen, hat schon

vor 15 Jahren Goppelsroeder gemacht (Dingl. Pol. Journ. 1884. **251**, 465. **253**, 245) und dabei gefunden, dass die Reduktion in der Kälte sehr unvollständig verläuft, in der Wärme aber leicht zu weit geht unter Zerstörung des zwischendurch gebildeten Leukokörpers. A. Binz hat nunmehr durch eine Reihe von Versuchen nachgewiesen (Zeitschr. f. Elektrochem. **5**. 5—9), dass nicht in alkalischer Lösung verfügbarer Wasserstoff, sondern Zink direkt Indigweiss aus Indigblau erzeugt, indem zunächst Zink au Indigblau sich anlagert und später wieder unter Hinterlassung von Indigweiss austritt. Verwendet man als Kathodenflüssigkeit Zinkoxydnatriumlösung, so wird unter sonst gleichen Umständen an der Kathode fünfzehnmal so viel Indigblau reduzirt, als wenn man Natronlauge benutzt. Sogar an einer Anode aus Zink entsteht aus Indigblau Indigweiss, was nur mit der Auffassung zu verstehen ist, dass das metallische Zink die Umwandlung bewirkt ohne gestört zu werden durch die sonstigen Vorgänge an der Anode. Steht die Zinkanode in einer verdünnten Natronlauge, so entspricht ihr Gewichtsverlust genau den Anforderungen des Faraday'schen Gesetzes; bringt man dagegen noch Indigo in Berührung mit der Zinkanode, so beobachtet man Küpenbildung und einen dementsprechend grösseren Gewichtsverlust des Zinks, der nur von chemischer Umsetzung des Metalles mit Indigblau herrühren kann. Einzelheiten der Untersuchung behält Verfasser einer späteren Mittheilung vor.

Weit weniger Fortschritte als die elektrochemischen Reduktionsverfahren haben die Oxydationsverfahren aufzuweisen.

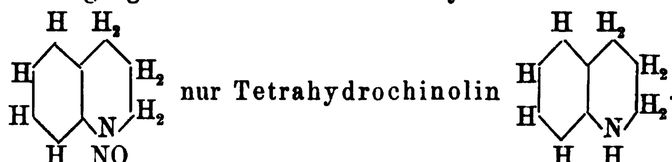
Eine Veröffentlichung von F. Förster und W. Mewes über die elektrochemische Jodoformdarstellung (Journ. prakt. Chem. **56**. 353—364) enthält im Wesentlichen die Beobachtungen, worüber in der Zeitschr. f. Elektroch. **4**. 268 und in diesem Jahrb. **4**. 368 bereits berichtet ist.

F. B. Ahrens hatte durch Oxydation von Nitrosopiperidin



in schwefelsaurer Lösung an der Anode eine Base $C_{10}H_{18}N_2$ erhalten (Ber. d. d. chem. Ges. **30**. 533. Dieses Jahrb. **4**. 362). Inzwischen hat die weitere Untersuchung (Ber. d. d. chem. Ges. **31**. 2272—2276) ergeben, dass hier keine einfachen Pyridinabkömmlinge vorliegen, sondern Diamine der Fettreihe, unter Aufspaltung des Pyridinringes

gleichzeitig neben Amidofettsäuren entstanden. Die Nitrosogruppe findet sich in Gestalt von Salpetersäure in der Anodenflüssigkeit. Bisher ist nur nachgewiesen, dass zwei isomere Basen entstehen, welche sekundäre Amine der Fettreihe sind. R. Widera, welcher die Versuche von F. B. Ahrens fortsetzte (Ber. d. d. chem. Ges. **31**. 2276), hat für die elektrolytische Oxydation des Nitroso-α-Pipecolins α-$CH_3 \cdot C_5H_9N \cdot NO$ einen ähnlichen Verlauf wie beim Nitrosopiperidin $C_5H_{10}N \cdot NO$ festgestellt, nämlich die Bildung eines fetten Diamins, einer Amidocapronsäure $C_5H_{10}(NH_2) \cdot COOH$ von unbekannter Struktur und einer erheblichen Menge α-Pipecolin α-$CH_3 \cdot C_5H_9NH$, verhältnissmässig mehr als Piperidin aus Nitrosopiperidin. Unter den nämlichen Bedingungen liefert Nitrosotetrahydrochinolin



Ueber die Darstellung von Farbstoffen aus Hydroxylderivaten der aromatischen Reihe mittels elektrolytischer Oxydation haben F. Alefeld und W. Vaubel Untersuchungen angestellt. (Chem.-Ztg. 1898. **22**. 297.) Sie setzten die betreffenden Substanzen in wässeriger neutraler, schwach saurer oder schwach alkalischer Lösung in dem Anodenraume einer mit Diaphragma versehenen Zelle dem Strome aus, während sich in dem Kathodenraum eine anorganische Säure oder die Lösung eines Salzes einer solchen befand. Das Anion der Säure kam also gleichzeitig mit dem an der Anode entwickelten Sauerstoff zur Einwirkung auf das betreffende Hydroxylderivat. Die benutzte Stromdichte schwankte zwischen 5 und 10 Ampère pro Quadratdecimeter Elektrodenoberfläche, die Spannung betrug meist 3 bis 5 Volt. Der Einfluss der Temperatur und der Konzentration erwies sich als nur gering. Zur Untersuchung kamen Resorcin, Gerbsäure und Gallussäure, die Fluoresceïne und die Eosine. Aus allen diesen Körpern werden Farbstoffe erhalten, deren Farbnuancen je nach der Natur der im Kathodenraume anwesenden Säure verschieden sind. Die aus Resorcin entstehenden Produkte — schwarze, glänzende, in Wasser wenig, leichter in Alkohol lösliche Körper — liefern Färbungen von bräunlichen Nuancen; ähnlich sind auch die Farbstoffe aus Gerbsäure und Gallussäure. Aus den Fluoresceïnen werden in schwach alkalischer Lösung rothe Farbstoffe — ebenfalls von verschiedenen Nuancen je nach der vorhandenen Säure — gewonnen. Die Eosine werden nur in ihren Nuancen verändert. Technischen Werth als Farbstoffe besitzen die Produkte nicht.

Nach dem Verfahren des D. R. P. Nr. 100556 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning werden die Substanzen, welche durch Behandlung der salzsauren Salze von Homologen des Triamidotriphenylmethans mit rauchender Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Schwefel entstehen, durch Oxydation in blaue, basische Triphenylmethanfarbstoffe verwandelt; hierbei soll auch elektrolytische Oxydation Anwendung finden.

3. Anderweitige Verwendung der Elektrolyse als Hülfsmittel bei der Darstellung organischer Präparate.

Die übliche Gewinnung der Essigsäure beruht auf der Zersetzung essigsaurer Salze durch Mineralsäure und Destillation der freien Essigsäure. Statt dessen schlägt das D. R. P. Nr. 99 225 (1897) von H. Plater-Syberg einen elektrochemischen Weg vor. Eine mit Diaphragma versehene Zelle wird im Anodenraume mit Alkaliacetat beschickt; die Anode besteht aus Eisen und verwandelt sich beim Durchgang des Stromes in Ferroacetat, während das Alkali in der Kathodenflüssigkeit sich ansammelt, von wo es immer wieder in den Prozess zurückgeführt wird. Durch Zerstäuben der erhitzten Anodenflüssigkeit in Luft erhält man Ferriacetat, welches mit Kaliumacetat versetzt und aufgekocht wird; hierbei entsteht saures Kaliumacetat, während der gesammte Eisengehalt in Form von Eisenoxydhydrat ausfällt. (Soweit bekannt, trifft dies nicht zu, sondern es fallen basische Ferriacetate aus. Anm. d. Ref.) Durch Erhitzen des sauren Kaliumacetates soll freie Essigsäure abdestilliren, während neutrales Acetat hinterbleibt und wieder in den Kreislauf zurückkehrt. Statt der Mineralsäure beim üblichen Verfahren wird hier Eisen und Strom verbraucht, worin wohl kaum ein Vortheil zu erblicken ist.

Um verdünnte Salpetersäure, beispielsweise Abfallsäure, ohne Zusatz von konzentrirter Schwefelsäure zur Nitrirung von Naphtalin verwenden zu können, nimmt H. Tryller (D. R. P. Nr. 100 417 von 1897) den Strom zu Hülfe. Die Salpetersäure wird auf 80° erwärmt, Naphtalin darin durch ein Rührwerk fein vertheilt und mittels unangreifbarer Elektroden Strom zugeführt, wodurch an der Anode Nitrirung zu α-Nitronaphtalin eintritt. Die Angabe, dass ein Diaphragma nicht unbedingt erforderlich ist, erscheint unverständlich.

Zur Herstellung völlig neutraler Seifen wollen Nodon, Bretonneau und d'Alton Shee (Engl. Pat. Nr. 27 129 von 1897) den Verseifungsprozess unter Mitwirkung des Stroms ausführen. In einer Wanne A aus geeignetem Material wird ein Rührwerk a mit durch-

brochenen Flügeln *b*, *c* angebracht, welches durch den Schleifkontakt *B* mit dem —Pol der Stromquelle verbunden ist. Im Bade hängt eine niedrige poröse Zelle *D* von ringförmiger Grundfläche, die zur Aufnahme von Alkalilauge dient. Gusseiserne Platten *L* tauchen als Anoden in die Thonzelle. Die Wanne wird mit Wasser und einem Fett oder Oel beschickt und das Rührwerk in Gang gesetzt, wodurch sich eine feine Emulsion *G* bildet. Die oberste Flügelkante des Rührers trägt aufrecht stehende Bürsten aus Metalldraht, um den Boden der porösen Zelle frei zu halten. Durch Dampfschlangen

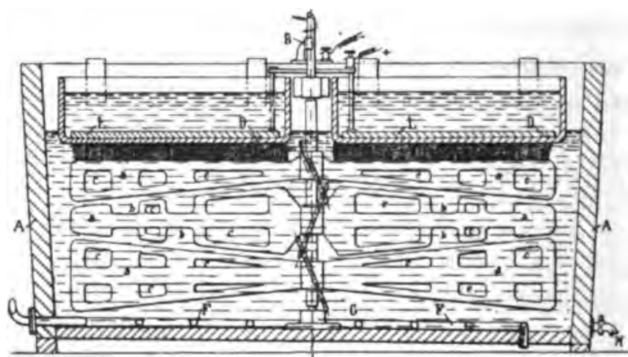


Fig. 188.

wird die Temperatur der Emulsion auf 90°—100° gehalten. Bei einer Spannung von 2—4 Volt. beträgt die Stromstärke 100 Amp., die Dauer der Elektrolyse 7 Stunden; nach Beendigung der Umsetzung wird die Lauge aus der Wanne durch die Röhren *F* und den Hahn *H* abgelassen.

Diese Vorschläge machen keineswegs den Eindruck praktischer Durchführbarkeit.

4. Wirkungen der dunkeln Entladungen und des Lichtbogens.

Ueber die Arbeiten von S. M. Losanitsch und M. Z. Jovitschitsch sowie von A. de Hemptinne ist bereits im Jahrbuch 4. 358—359 berichtet. In der Sitzung der „Association belge des chimistes“ vom 18. Juni 1898 hat Slosse mitgetheilt, dass er in einem Berthelot'schen Ozonisator aus einer Mischung von 1 Vol. trockenem Kohlenoxyd mit 2 Vol. trockenen Wasserstoffs einen krystallinischen, gährungsfähigen Zucker erhalten hat. Unter den nämlichen Bedingungen entsteht aus einem Gemisch von 1 Vol. trockenem Kohlenoxyd und 2 Volumen trockenem Ammoniak Harnstoff $CO(NH_2)_2$.

Auf Grund der Beobachtung, dass der Induktionsfunkenstrom organische Substanzen unter reichlicher Gasentwicklung zersetzt, wobei manche, wie Aether, Methylalkohol, Aethylalkohol, Isoamylalkohol, Aceton und Glycerin, auffällig wenig, andere, wie Schwefelkohlenstoff, Benzol, Benzylchlorid, Anilin, sehr rasch verharzen, hat Bredig (Zeitschr. f. Elektroch. **4**. 514) den energiereicheren Kohlenlichtbogen zur Zersetzung verwendet. Unter Petroleum entsteht so ein hellleuchtendes Gas, welches 30% schwere Kohlenwasserstoffe und 6%—8% Acetylen enthält und dem bekannten Oelgas ähnelt.

5. Verwendung der Elektrolyse in der Zuckerfabrikation, in den Gährungsgewerben und in der Gerberei.

Zum Reinigen und Bleichen von Zuckersäften durch Ozon, durch Elektrolyse und durch beide Hülfsmittel zugleich sind schon seit Jahren eine Menge von Vorschlägen gemacht und zum Theil auch betriebsmässig erprobt werden. Bei der grossen technischen Bedeutung der Saftreinigungsverfahren sind zuverlässige Versuche mit denselben sehr erwünscht, weshalb F. Peters (Zeitschr. f. Elektroch. **5**. 265) eine vergleichende Untersuchung solcher Methoden ausgeführt hat. Das nämliche Rohmaterial wurde behandelt:

1. mit Ozon allein,
2. mit dem elektrischen Strome allein und
3. gleichzeitig mit Ozon und mit dem elektrischen Strome.

Ein sehr stark dunkel gefärbter Sirup wurde auf die weiter unten angegebene Art und Weise verdünnt. Von der so erhaltenen verhältnissmässig schwach zuckerhaltigen und stark verunreinigten Flüssigkeit wurden je $1^1/_2$ Liter der alleinigen und der vereinigten Einwirkung des Ozons und der Elektricität unterworfen.

Das Ozon wurde durch Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf Luft in einer gläsernen Siemens'schen Ozonröhre, deren Belegungen durch Wasser gebildet waren, erhalten. Mit dem Ausströmungsrohre der Ozonröhre war ein weites Glasrohr verschmolzen, in dessen Mündung ungefähr 12 enge Glasröhrchen eingesetzt waren. Diese wurden an der Stelle, wo sie aus der weiteren Röhre austraten, rechtwinklig umgebogen, so dass sie einen wagerechten Stern bildeten. Einige Strahlen dieses Sternes, der auf dem Boden des mit Sirup gefüllten Gefässes auflag, reichten nahezu bis an die Wandungen des Behälters, während andere kür-

zer waren. Durch diese Anordnung wurde es auf möglichst einfache Art und Weise erreicht, dass an den verschiedensten Stellen Ozonblasen durch die zuckerhaltige Flüssigkeit von unten nach oben stiegen.

Von den Elektroden bestand die in der Mitte des Behälters senkrecht angebrachte Kathode aus künstlicher, für elektrolytische Zwecke bestimmter Kohle. Als Anoden, die sich zu beiden Seiten der Kathode befanden, wurden einmal Zink- und einmal Aluminiumbleche benutzt. Die Elektroden hatten einen gegenseitigen Abstand von 5 cm und tauchten mit einer einseitigen Fläche von 9 × 8 cm = 72 qcm in den Sirup. Die wirksame Anodenfläche betrug also 72 × 2 = 144 qcm. Auf diese Fläche wurde eine Stromstärke von 0,72 bis 0,86 Ampère angewendet, d. h. es wurde mit einer Stromdichte von 50 bis 60 Ampère auf 1 qm Anodenfläche gearbeitet.

Bei allen Versuchen wurde die zuckerhaltige Flüssigkeit stark gerührt.

Die bei den verschiedenen Behandlungen des Sirups erzielten Entfärbungen konnten hinreichend genau folgendermaassen festgestellt werden. 1 ccm des Sirups vor der Behandlung wurde mit destillirtem Wasser auf 200 ccm verdünnt. Von Zeit zu Zeit wurden während der Versuche Proben von je 1 ccm aus den behandelten Flüssigkeiten entnommen und ebenfalls je auf 200 ccm verdünnt. Die letzteren Lösungen wurden, wenn nöthig, durch Filtriren geklärt. Sowohl der wie vor verdünnte ursprüngliche als die Proben des in verschiedenen Stadien der Behandlung entnommenen Sirups befanden sich in zwei gleich weiten, vom Boden aus nach oben von 0 bis 200 graduirten Cylindern. In den schräg gegen eine weisse Fläche gehaltenen ersten Cylinder wurde nun ein Glasrohr mit unten aufgekitteter Glasplatte so weit eingeführt, bis beim Hineinsehen die Färbung der Flüssigkeitssäule, die zwischen der Glasplatte und dem Boden des ersten Cylinders abgegrenzt war, gleich derjenigen der Flüssigkeit im zweiten, ebenfalls schräg gehaltenen Cylinder erschien. Ist also bei den unten folgenden Enfärbungen z. B. die Zahl 100 verzeichnet, so heisst dies, das Glasrohr musste bis zur Marke 100 in den ersten Cylinder eingeführt werden, damit Farbengleichheit mit der Flüssigkeit im zweiten Cylinder eintrat. Die Entfärbung der zuckerhaltigen Flüssigkeit war also zur Hälfte erfolgt. Demnach bedeutet die Zahl 50, dass Entfärbung bis zu drei Vierteln eingetreten ist u. s. w., so dass also 200 keine Entfärbung und 0 vollständige Entfärbung bezeichnet.

I. Versuchsreihe.

Der Sirup wurde zunächst mit Wasser auf 35,8° Bé. verdünnt, und dann wurden 100 ccm dieses schon verdünnten Sirups mit Wasser auf 1500 ccm gebracht. Die so erhaltene Flüssigkeit war noch sehr stark gefärbt und trübe. Sie zeigte:

Spezifisches Gewicht		1,02601
Zucker	%	1,42
Trockensubstanz	„	5,99
Asche	„	0,66
Organische Nichtzuckerstoffe	„	3,91
Reinheitsquotient		23,71
Salzquotient		2,15
Quotient der organischen Stoffe . .		0,36
Farbe		200

1. Behandlung mit Ozon.

Ozon wurde auf die oben beschriebene Art und Weise drei Stunden lang eingeleitet. Der so behandelte Sirup hinterliess beim Filtriren fast gar keinen Rückstand auf dem Filter. Die Untersuchung der ozonisirten Flüssigkeit ergab:

Spezifisches Gewicht		1,02583
Zucker	%	1,56
Trockensubstanz	„	6,06
Asche	„	0,66
Organische Nichtzuckerstoffe	„	3,84
Reinheitsquotient		25,74
Salzquotient		2,36
Quotient der organischen Stoffe . . .		0,41
Farbe		130

Aus diesen Versuchsergebnissen lässt sich ersehen, dass bei der Behandlung des Sirups mit Ozon im Wesentlichen eine Enfärbung erzielt wurde, die 35% beträgt. Die Reinigung ist nicht sehr bedeutend. Denn der Reinheitsquotient hat nur eine Erhöhung um $8^1/_2$%, der Salzquotient um rund 10% und der Quotient der organischen Stoffe um 14% erfahren.

2. Elektrolytische Behandlung

Die beiden Anoden bestanden aus Zink, die eine Kathode aus Kohle. Es bildete sich unter beträchtlichem Angriffe der Anoden sehr reichlich Schaum und an den Elektroden, besonders aber in der Flüssigkeit, ein Schlamm, der abfiltrirt wurde.

Durchschnittliche Stromstärke	0,9 Amp.,
Durchschnittliche Anodenstromdichte auf 1 qm	62,5 „
Durchschnittliche Badspannung	6 Volt,
Dauer	3 Stunden.

Der von dem Schlamm abfiltrirte Sirup ergab bei der Untersuchung:

Spezifisches Gewicht		1,02409
Zucker	%	1,61
Trockensubstanz	„	5,61
Asche	„	0,59
Organische Nichtzuckerstoffe	„	3,41
Reinheitsquotient		28,70
Salzquotient		2,73
Quotient der organischen Stoffe . . .		0,47
Farbe		50

Der elektrische Strom hat also eine bedeutend stärkere Entfärbung als das Ozon, und zwar um 75% gegen das Ausgangsmaterial bewirkt. Auch die Reinigung ist eine bessere als bei dem vorigen Versuche. Verglichen mit dem Rohsirup ist gestiegen: der Reinheitsquotient um 21%, der Salzquotient um 27% und der Quotient der organischen Stoffe um 31%.

3. Behandlung gleichzeitig mit Ozon und mit dem elektrischen Strom.

Die Versuchsbedingungen waren genau die nämlichen wie unter I, 1. und I, 2. Auch hier trat ein sehr starkes Schäumen und reichliche Schlammabsonderung ein. Der nach dreistündiger Behandlung filtrirte Sirup zeigt folgende Zusammensetzung und Eigenschaften:

Spezifisches Gewicht		1,02500
Zucker	%	1,78
Trockensubstanz	„	5,52
Asche	„	0,35
Organische Nichtzuckerstoffe	„	3,39
Reinheitsquotient		32,25
Salzquotient		5,10
Quotient der organischen Stoffe		0,53
Farbe		10

Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit denen aus den beiden vorhergehenden Versuchen zeigt deutlich, dass die gemeinsame Anwendung des elektrischen Stroms und von Ozon die zuckerhaltige Flüssigkeit nicht nur viel weiter entfärbt, sondern auch

in weit stärkerem Maasse von organischen Nichtzuckerstoffen und anorganischen Verbindungen reinigt, als die Elektrolyse und das Ozon allein es vermögen. Der Rohsirup ist bei diesem Versuche um 95 % entfärbt worden, der Reinheitsquotient ist um 36 %, der Salzquotient sogar um 137 % und der Quotient der organischen Stoffe um 47 % gestiegen.

II. Versuchsreihe.

Eine andere Menge des dickflüssigen Rohsirups wurde mit Wasser im Verhältnisse der Raumtheile 1 : 6,5 verdünnt. Die so erhaltene stark dunkel gefärbte und trübe Flüssigkeit zeigte:

Spezifisches Gewicht		1,05054
Zucker	%	2,72
Trockensubstanz	„	10,68
Asche	„	1,13
Organische Nichtzuckerstoffe	„	7,01
Reinheitsquotient		25,05
Salzquotient		2,41
Quotient der organischen Stoffe		0,39
Farbe		200

Bei der Einwirkung von Ozon, des elektrischen Stroms und beider zusammen traten im wesentlichen dieselben Erscheinungen auf, wie sie in der ersten Versuchsreihe beobachtet wurden.

1. Behandlung mit Ozon.

Das Ozon wurde 14¼ Stunden lang eingeleitet. In verschiedenen Zeiträumen der Behandlung entnommene Proben zeigten folgende Färbungen:

nach 1 Stunde	175,	nach 8 Stunden	105,
„ 4 Stunden	130,	„ 14¼ „	90.
„ 5 „	115.		

Der nach beendeter Einwirkung des Ozons filtrirte Sirup gab folgende Untersuchungsergebnisse:

Spezifisches Gewicht		1,05149
Zucker	%	3,06
Trockensubstanz	„	11,07
Asche	„	1,17
Organische Nichtzuckerstoffe	„	6,84
Reinheitsquotient		27,64
Salzquotient		2,62
Quotient der organischen Stoffe		0,65
Farbe		90.

Wie bei dem analogen Versuche in der ersten Reihe, zeigt es sich auch hier, dass das Ozon mehr eine Entfärbung, die hier bis 25 % gestiegen ist, als eine Reinigung der zuckerhaltigen Flüssigkeit von anorganischen und organischen Substanzen bewirkt. Der Reinheitsquotient ist nur um rund $10^1/_2$ %, der Salzquotient sogar nur um 9 % und der Quotient der organischen Stoffe etwas mehr, nämlich um $15^1/_2$ %, gestiegen. Die Reinigung erstreckt sich also, ähnlich wie bei den Versuchen unter I, 1., mehr auf die organischen Nichtzuckerstoffe, als auf die anorganischen Verbindungen, was auch mit ziemlicher Sicherheit von vornherein vorauszusehen war.

2. Elektrolytische Behandlung.

Als Anoden wurden Aluminiumbleche verwendet.

Durchschnittliche Stromstärke . . .	0,85 Amp.
Durchschnittliche Anodenstromdichte auf 1 qm	59,00 „
Durchschnittliche Badspannung . . .	3,5 Volt,
Dauer	$14^1/_4$ Stunden.

In verschiedenen Zeiträumen des Versuchs entnommene Proben zeigten folgende Färbungen:

nach 1 Stunde	160,	nach 8 Stunden	90,
„ 4 Stunden	130,	„ $14^1/_4$ „	50.
„ 5 „	120.		

Zusammensetzung und Eigenschaften der elektrolysirten und filtrirten zuckerhaltigen Flüssigkeit waren:

Spezifisches Gewicht		1,04798
Zucker	%	3,21
Trockensubstanz	„	10,91
Asche	„	0,86
Organische Nichtzuckerstoffe	„	6,84
Reinheitsquotient		29,42
Salzquotient		3,73
Quotient der organischen Stoffe		0,47
Farbe		50.

Verglichen mit den Ergebnissen des vorigen Versuchs ist die Entfärbung des Sirups nicht unwesentlich, und zwar bis 75 % gegenüber dem Rohprodukt, vermehrt worden. Die Reinheit ist ebenfalls gestiegen. Und zwar hat sich, mit dem ursprünglichen Sirup verglichen, erhöht: Der Reinheitsquotient um $17^1/_2$ %, der Salzquotient um 55 % und der Quotient der organischen Stoffe um $20^1/_2$ %.

3. Behandlung gleichzeitig mit Ozon und mit dem elektrischen Strom.

Der Versuch erfolgte unter denselben Bedingungen, wie sie unter II, 1. und II, 2. angegeben sind. Die Farbe der zu verschiedenen Zeiten des Versuchs entnommenen Proben war:

nach 1 Stunde	160,	nach 8 Stunden	75,
„ 3 Stunden	130,	„ 9 „	70,
„ 4 „	125,	„ 10 „	45,
„ 5 „	115,	„ 11 „	40,
„ 6 „	100,	„ 13 „	35,
„ 7 „	85,	„ $14^1/_4$ „	25.

Die Untersuchung der Flüssigkeit, die $14^1/_4$ Stunden lang mit dem elektrischen Strome behandelt worden war, ergab:

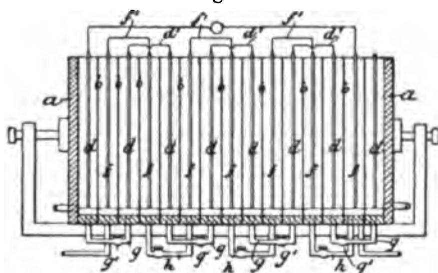
Spezifisches Gewicht		1,05118
Zucker	%	3,66
Trockenrückstand	„	10,82
Asche	„	0,96
Organische Nichtzuckerstoffe	„	6,20
Reinheitsquotient		33,83
Salzquotient		3,81
Quotient der organischen Stoffe		0,59
Farbe		25.

Wie bei dem Versuche I, 3., zeigt es sich auch hier, dass bei Innehaltung sonst gleicher Versuchsbedingungen die gemeinsame Anwendung des Ozons und der Elektrolyse den Sirup sowohl weitgehender entfärbt, als auch von anorganischen Substanzen und organischen Nichtzuckerstoffen mehr reinigt, als Ozon oder Elektrolyse allein. Bezogen auf die ursprüngliche Flüssigkeit, ist die Entfärbung bei dem letzten Versuche bis auf $87^1/_2$% getrieben worden; der Reinheitsquotient hat sich um 35%, der Salzquotient um 58% und der Quotient der organischen Stoffe um $51^1/_2$% verbessert.

	Entfärbung und Erhöhung der Reinheit in Prozenten					
	1. durch Ozon		2. durch Elektrolyse		3. durch Ozon u. Elektrolyse	
	I	II	I	II	I	II
Entfärbung	25	55	75	75	95	$87^1/_2$
Reinheitsquotient	$8^1/_2$	$10^1/_2$	21	$17^1/_2$	36	35
Salzquotient	10	9	27	55	137	58
Quotient der organischen Stoffe	14	$15^1/_2$	31	$20^1/_2$	47	$51^1/_2$

Aus umstehender Tabelle, welche die Ergebnisse zusammenfasst, geht mit grösster Deutlichkeit hervor, dass die Behandlung zuckerhaltiger Flüssigkeiten mit Ozon und mit dem elektrischen Strome viel günstigere Wirkungen ausübt, als es die beiden Agentien für sich allein hervorzurufen im Stande sind. Die Entfärbung ist eine bedeutend weiter gehende. Die anorganischen Salze werden in weit grösserer Menge entfernt und die organischen Nichtzuckerstoffe leichter und vollständiger oxydirt und in den bequem abzufiltrirenden Schlamm übergeführt. Auch der Geschmack der Sirupe wird reiner. Pilzbildung und Gährung waren nach ein bis drei Wochen in den gereinigten zuckerhaltigen Flüssigkeiten nicht zu bemerken, wohl aber im verdünnten Rohsirup.

Fig. 189.



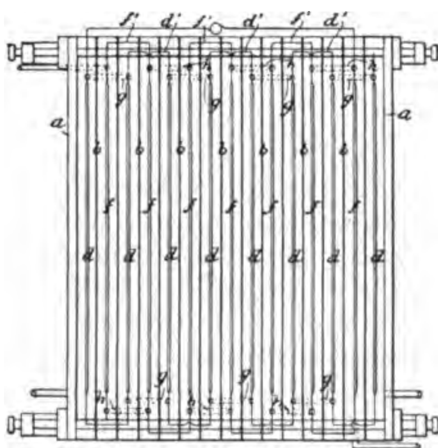


Fig. 190.

Auf die Klärung von Zuckerlösungen bezieht sich das Engl. Pat. Nr. 17315 (1897) von C. A. Meygret.

Die zu reinigende Zuckerlösung, die noch Kaliumsalze enthält, wird durch eine Anzahl in einer Wanne *a* befindlicher Zellen geleitet, die durch poröse Scheidewände *b* voneinander getrennt sind. Die Scheidewände bestehen aus mit Fischleim getränktem Segeltuch, das später in eine Lösung von Tannin in Chromsäure getaucht ist. In die Zellen tauchen abwechselnd Anodenplatten *f* und Kathodenplatten *d*, erstere aus Kohle, letztere aus Eisen, die durch die Leitungen d_1 und f_1 miteinander verbunden sind. Die Anoden- und Kathodenzellen stehen durch Röhren *g* und *h* mit Hähnen g_1 untereinander in Verbindung; durch erstere fliesst die zu klärende Zuckerlösung, durch letztere reines Wasser.

Der Strom (aus einer Maschine von niedriger Spannung) entfärbt nicht allein die Lösung, sondern entfernt auch die Kaliumsalze, da das KOH sich an das Wasser am negativen Pole begiebt.

Ein Verfahren zur Erzeugung von Hefe mit Hülfe von Elektricität beschreibt Moller. (Revue techn. 1897, 426.) Der Strom wird zur Sterilisation der Maische und der Hefe sowie zur Förderung des Gährungsprozesses durch Sauerstoffzufuhr benutzt. Die Maische wird nach der Verzuckerung sogleich auf 15 bis 18° abgekühlt und während dessen einem Strome von ca. 5 Ampère unterworfen, wodurch sie völlig sterilisirt wird. Als Anodenmaterial wird zweckmässig Aluminium verwendet, da die gebildeten Aluminiumsalze das Wachsthum der Hefe günstig beeinflussen. Als Kathode kann die Kühlschlange benutzt werden. — Die zur Benutzung kommende Mutterhefe wird ebenfalls von den meisten etwa in sie gelangten fremden Keimen durch Elektrolyse befreit. Die dabei benutzte Stromstärke schwankt je nach der Natur der angewandten Hefe zwischen 3—7 Amp. Mit der gereinigten Hefe wird die sterilisirte Maische angesetzt und während der sehr rasch eintretenden Gährung in einer Anodenkammer der Einwirkung von elektrolytisch entwickeltem Sauerstoff ausgesetzt. Hierbei wird unter Vermeidung aller störenden Nebengährungen eine kräftige, ausserordentlich wirksame Hefe in sehr guter Ausbeute erzeugt, die man sofort weiter zum Einsäen in frische, sterilisirte Maische verwenden kann. Die bisher übliche Säuerung fällt als überflüssig fort.

Vorschläge, das künstliche Altern alkoholischer Getränke durch Einwirkung des Stroms zu erzielen, sind bekanntlich schon vielfach gemacht worden. Auf diese Anwendung hat Deininger das U. S. A. P. Nr. 584050 erhalten. Er setzt die vorher mit Sauerstoff imprägnirten alkoholischen Flüssigkeiten bei zwischen —15° und +20° wechselnden Temperaturen hochgespannten Wechselströmen aus.

Ueber wesentliche Fortschritte in der Gerberei mit Hülfe der Elektricität ist nichts zu berichten, obgleich an neuen Vorschlägen kein Mangel ist.

Während bisher die Elektrolyse nur zur Unterstützung des eigentlichen Gerbevorganges beigezogen wurde, will neuerdings G. D. Burton (U. S. P. Nr. 614929) auch den Enthaarungsvorgang in der bekannten Mischung aus Kalk und Arsenik durch einen 15—20 Minuten andauernden Strom von geringer Dichte beschleunigen.

Deutsche Patente.

R. Wolffenstein u. E. Bandow, Hydrokotarnin. Nr. 94949.

Chemische Fabrik auf Akt., vorm. E. Schering, Alkamine, Tropin. Nr. 95623 und Nr. 96362.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Kondensationsprodukte aus Phenylhydroxylaminen und Aldehyden. Nr. 96546.
H. Plater-Syberg, Essigsäure. Nr. 99225.
W. Löb, Methylendianhydroamidobenzylalkohol. Nr. 99312.
C. Luckow u. F. Jörissen, elektrische Gerbung. Nr. 99687.
A. Wülfing, Azo- und Hydrazokörper. Nr. 100233 und 100234.
H. Tryller, α-Nitronaphtalin. Nr. 100417.
Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Triphenylmethanfarbstoffe Nr. 100556.
W. Löb, Anhydrohydroxylaminbenzylalkohol, Nr. 100610.

Englische Patente.

J. J. Stanger, elektrische Gerbung. Nr. 5136 von 1897.
C. A. Meygret, Reinigung von Zucker. Nr. 17315 von 1897.
T. Bird, Reinigung von Campher. Nr. 18698 von 1897.
Nodon, Bretonneau u. d'Alton Shee, Seife. Nr. 27129 von 1897.

Amerikanische Patente.

Deininger, Altern alkoholischer Getränke. Nr. 584050.
E. Davis u. H. R. Mustard, elektrische Gerbung. Nr. 603263.
G. D. Burton, elektrische Gerbung. Nr. 614929.

Bleichen und Desinfiziren.

In der Oesterr. Chem.-Ztg. (1898) berichtete **Engelhardt** mehrfach über Ergebnisse der elektrischen Bleiche, die besonders deswegen Beachtung verdienen, weil sie sich auf Erfahrungen im Grossbetriebe stützen.

Der Apparat besteht aus einem Steinzeugtrog mit unterem Einlauf und oberem Ueberlauf. Die Elektroden bestehen aus Glasplatten, welche mit Platiniridiumdraht umwickelt sind. Die Endelektroden sind Netze aus Platiniridiumdraht.

Die Cirkulationsvorrichtung besteht aus einem Sammelgefäss mit Kühlschlange für die Salzlösung. Letztere wird mit einer Hartblei-Centrifugalpumpe und den entsprechenden Rohrverbindungen kontinuirlich dem Elektrolyseur zugeführt und wiederholt den Kreislauf, bis die gewünschte Konzentration an aktivem Chlor erreicht ist. Die Kühlschlange hat den Zweck, die Salzlösung während der Cirkulation auf einer Temperatur von 20 bis 25° C. zu erhalten, um die Bildung von wirkungslosem Natriumchlorat und daher Kraftverluste zu vermeiden.

Konzentration der Salzlösung und Dauer der Elektrolyse richtet sich nach den lokalen Preisen für Kraft und Salz.

Die Versuche bei F. Gebauer in Charlottenburg ergaben die nachstehenden Resultate. Es sei bemerkt, dass hierbei die für die genannte Fabrik geltenden Preise für Kraft und Salz eingesetzt wurden und ein zwölfstündiger Betrieb zu Grunde gelegt ist.

Bei dreistündigem Betriebe des Apparates und Verwendung von 650 l Salzlösung von 10° B., d. h. 110 kg Salz pro Kubikmeter Lösung bei 112 Volt, 114 Amp. (19 P. S.) wurde eine Lösung von 0,85 % aktivem Chlor = 5,5 kg aktivem Chlor in 650 l erhalten.

Der Preis dieses Quantums Chlor berechnet sich aus:

650 l Lösung = 71,5 kg Salz (100 kg 96 kr.) . . .	fl.	—,69
19 P. S. × 3^h = 57 PS. S. (à fl. 1,41)	„	—,81
Amortisation des Apparates 10 %	„	—,48
	fl.	1,98

Mithin kostet 1 kg Chlor 36 kr.

Bei den Bleichversuchen wurde die Waare in Gebauerschen Patent-Sektions-Bleichkochkesseln gekocht und nach dem Waschen in Chlormaschinen Gebauerschen Systems mit Chlorlösung getränkt, aufgestapelt und mehrere Stunden liegen gelassen. Die Flotte wurde immer auf gleicher Stärke gehalten, indem stärkere Vorrathslauge zufloss. Die Prüfung der Stärke der Flotte erfolgte durch Titration.

I. Bleichversuch 33,800 m = 2800 kg leichtes Baumwollgewebe (Farb- und Druckwaare.)

Flotte im Troge der Maschine 0,6 bis 0,7 g wirksames Chlor pro Liter.

Verbraucht:

1075 l mit 2,81 g pro Liter = 3,02 kg Chlor à 36 kr. pro kg	fl.	1,08
nach dem Waschen gesäuert mit Salzsäure von 0,3° B., 60 kg Salzsäure 22° B. (kg 2,4 kr.)	„	1,44
	fl.	2,52

Bei Chlorkalkbleiche und Verwendung von Chlorkalklösung mit 0,5° B. waren erforderlich:

40,7 kg Chlorkalk (kg 8,7 kr.)	fl.	3,54
gesäuert mit Salzsäure von 1° B. 200 kg Salzsäure 22° B. (kg 2,4 kr)	„	4.80
	fl.	8,34

Daher eine Ersparniss von fl. 5,82.

II. Bleichversuch. 3450 kg schweres Baumwollgewebe (Weisswaare).

Der Chlorgehalt in zwei Chlormaschinen wurde im Durchschnitt auf 1 g Chlor im Liter gehalten.

Verbraucht:

1250 l Lösung mit 5,12 g Chlor pro Liter = 6,4 kg Chlor
à 36 kr. fl. 2,31
115 kg Salzsäure 22° B. (kg 2,4 kr.) . . . . „ 2,76
fl. 5,07

Bei Chlorkalkbleiche braucht man für gleiche Waare:

50 kg Chlorkalk (kg 8,7 kr.) . . . . fl. 4,35
gesäuert mit Salzsäure von 1,5° B.
345 kg Säure 22° (kg 2,4 kr.) . . . . „ 8,28
fl. 12,63

Daher eine Ersparniss von fl. 7,56.

Es resultirt daher pro 100 kg Stückwaare eine durchschnittliche Ersparniss von 21 kr.

Erwähnenswerth ist, dass diese Resultate von einem Betriebe stammen, der mit ungünstigen Wasserverhältnissen arbeitet.

Die Sterilisation des Trinkwassers durch Ozon nach dem System Tindal besprach Andreoli an der Hand eines Berichts von Gerard über die auf der vorjährigen Ausstellung in Brüssel vorgeführte Anlage. Die letztere hat zum ersten Male Daten über die Wirksamkeit des Tindal'schen Ozonapparats und über die zur Sterilisation eines nicht übermässig verunreinigten Trinkwassers nothwendige elektrische Energie geliefert. Es wurden stündlich 2400 Liter trockene Luft ozonisirt, und zwar auf einen Gehalt von 3 bis 4,3 g Ozon pro Kubikmeter gebracht. Die zur Ozonbildung verbrauchte elektrische Energie war aber unverhältnissmässig gross, sie betrug rund 250 Watt pro Gramm Ozon. Wenn nun auch bei der Installation der Anlage bezüglich der Maschinen und der Kraftübertragung erhebliche technische Fehler begangen wurden, welche mindestens die Hälfte der angewandten elektrischen Energie nutzlos verloren gehen machten, so ist doch die Ausbeute an Ozon eine so geringe, dass nach Andreolis Ansicht auch das Konstruktionsprinzip des Tindal'schen Apparats nicht ohne Schuld an der erhaltenen geringen Ausbeute ist. Er sieht dieselbe hauptsächlich in der beim Fehlen eines Dielektrikums bei diesem Apparate nothwendig werdenden weiten Entfernung der Elektroden voneinander und in der dadurch hervorgerufenen zu hohen Steigerung der Temperatur, wodurch ein grosser Theil des gebildeten Ozons sofort wieder vernichtet wird. Wenn nun auch die Leistungsfähigkeit der Brüsseler Anlage bezüglich der Ozonausbeute eine sehr geringe war, so hat sich andererseits doch gezeigt, dass zur Sterilisirung des Brüsseler Wassers nur eine sehr geringe

Menge Ozon, nämlich nur etwas über ein Drittel Gramm Ozon für den Kubikmeter Wasser, nothwendig ist. Die zur Erreichung dieses Resultats aufgewendete elektrische Energie betrug unter den vorliegenden ungünstigen Verhältnissen ca. 95 Watt = 0,127 P. S. pro Kubikmeter Wasser. Die Kosten der Sterilisirung würden sich also bei einem Gestehungspreise von etwa 10 Ctms. pro Kilowatt auf höchstens 0,8 bis 1 Ctms. pro Kubikmeter Wasser, bei richtigerer Einrichtung wahrscheinlich noch erheblich niedriger stellen. — (L'Électricien 1898, **15.** 226 f.)

Apparate.

Haltbare Anoden für die Elektrolyse von Salzlösungen bestehen nach Strömers engl. Patente Nr. 14393 von 1896 aus gut leitenden Kohlestäben, welche fest mit dünnem Platinblech umwickelt sind.

Die chemische Fabrik auf Aktien vorm. Schering benutzt mit Platin oder anderen Edelmetallen überzogene Platten aus Glas oder anderen säurefesten Materialien. Um beim Aufbrennen zu hohe Temperaturen und damit ein Krümmen und Reissen der Platten zu verhüten, mischt man Platinpulver mit 4 bis 5 % basischem Wismuthnitrat in Oel zu einem dicken Brei an und bestreicht hiermit den zu überziehenden Gegenstand gleichmässig, welcher hierauf in Muffeln gebrannt wird. Die dabei erforderliche Temperatur ist ziemlich niedrig; das Material wird nicht weich, und die Platinfläche bleibt gleichmässig und leitet gut.

Zur Verarbeitung pulveriger und körniger Substanzen empfiehlt Thum (U. S. A. P. Nr. 614633) einen augenscheinlich recht zweckmässigen Apparat. Ein Gestell *A* setzt sich aus den beiden Seitenbacken *a*, der Bodenplatte *b* und der Kopfplatte *c* zusammen. *a* und *b* springen an der einen Seite über den Rand von *c* hinaus und enthalten in diesem Theile eine Nuthe *g*. In der Platte *c* befindet sich an der entgegengesetzten Seite ein Einschnitt *d*. Die eine Seite des Rahmens *A* ist durch Stäbe *e* gitterförmig abgesperrt. In diesem Rahmen kann man einen zur Aufnahme des pulverförmigen Materials dienenden Kasten *B* so aufsetzen, dass die mit Filtertuch *m* bespannte Seite sich gegen die Stäbe *e* anlegt. Die andere Seite des Kastens *B* wird nach dem Einsetzen in *A* durch einen aus Metall

bestehenden Schieber *C* abgesperrt, welchen man in die Nuthe *a* einschiebt. Der Kasten *B* hat einen Einschnitt *h*, welcher genau unter *d* passt, so dass von hier aus das zu elektrolysirende Material eingefüllt werden kann. Die so zusammengefügten Rahmen, welche sich durch Haken oder Metallstäbe, die in der Oeffnung *F* einpassen,

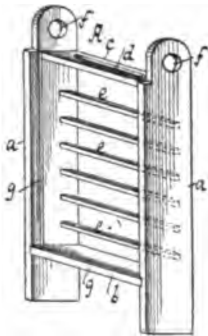


Fig. 191.

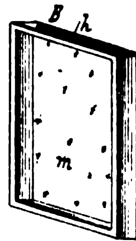


Fig. 192.

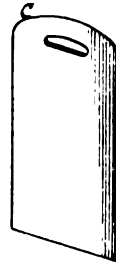


Fig. 193.

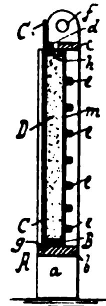


Fig. 194.

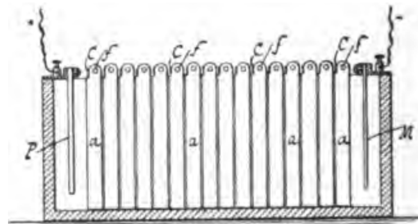


Fig. 195.

leicht transportiren lassen, setzt man nun in der in Figur 195 dargestellten Weise in einen Elektrolysirbottich ein, hängt an die eine Seite eine Anode *P*, an die andere Seite des Bottichs eine Kathode *M*, so dass während des Betriebes sämmtliche der zuerst beschriebenen Gestelle durch die Metallschieber C und die Füllmasse *D* als Zwischenelektroden in den Stromkreis eingeschaltet werden.

Deutsche Patente.

Canning, Anode. Nr. 96432 ven 1897.

Krebs, Verfahren zur Herstellung von Elektrodenkörpern. Nr. 96661 von 1896.

Fabian, Elektroden. Nr. 96665 von 1897.

Darling u. Harrison, Diaphragma für elektrolytische Apparate. Nr. 97166 von 1897.

Bary, Swiatsky u. Wittstein, Elektroden. Nr. 97454.

Hubbell u. Boland, Elektrodenträger. Nr. 97712 von 1897.

Kellner, doppelpolige Elektroden. Nr. 99880 von 1894.

Pieper, Elektrodenaufbau. Nr. 100971 von 1898.

Englische Patente.

Darling u. Harrison, Diaphragma. Nr. 22236 von 1897.

Engl, Isolirrahmen für Elektroden. Nr. 2291 von 1897.

Strecker, Elektroden. Nr. 26919 von 1897.

Haas, Anoden. Nr. 2967 von 1898.

Zimmermann (Schering), Elektrode. Nr. 23352.

Hargreaves, Elektrode. Nr. 25519 von 1897.

Langguth, Diaphragma. Nr. 15430 von 1898.

Becker, Kathode. Nr. 4514 von 1898.

Amerikanische Patente.

Sämmtlich von 1898.

Saunders, Herstellung von Kohlekörpern. Nr. 598646.

Luxton, Diaphragma. Nr. 609745.

Lloyd, Elektrode. Nr. 612649.

Empfehlenswerthe Veröffentlichungen
aus dem Jahre 1898.

---

1. Mathematik, Physik, Mechanik und Elektrotechnik.

Die maschinellen Hülfsmittel der chemischen Technik. Von A. Parnicke. 2. Auflage. Verlag von H. Bechhold. 1898.

Kosten der Krafterzeugung. Von Chr. Eberle, Ingenieur und Oberlehrer an der Königl. Maschinenbau- und Hüttenschule zu Duisburg. Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

Kraftmaschinen zum Betriebe von dynamoelektrischen Stromerzeugern. Lehr- und Nachschlagebuch für Elektrotechniker, Elektromonteure, Industrielle u. s. w. Von Cornel Maresch. Verlag von Oskar Leiner, Leipzig. 1898.

Die elektrischen Lichterscheinungen oder Entladungen. Von Dr. O. Lehmann, Grossherz. Bad. Hofrath, Prof. der Physik an der techn. Hochschule in Karlsruhe. Verlag von W. Knapp, Halle a. S. Preis 20 Mk.

Ueber sichtbares und unsichtbares Licht. Von Silvanus P. Thompson. Deutsch von O. Lummer. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S.

Die Lehre von der Elektricität. Von Gustav Wiedemann. Zweite Auflage. IV. Bd. Verlag von F. Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1898.

The Electrician Electrical Trades Directory and Handbook for 1898. Von George Tucker. Druck und Verlag von The Electrician Printing & Publishing Co., London. 16. Jahrgang. 1898. Preis 10 sh.

Die wirthschaftliche Bedeutung der Gas- und Elektricitätswerke in Deutschland. Eine volkswirthschaftliche Studie von Dr. H. Lux. Verlag von Oskar Leiner, Leipzig. 1898.

Elementarer praktischer Leitfaden der Elektrotechnik. Von Oskar Hoppe, Professor für Mechanik und Maschinenwissenschaften an der Bergakademie Clausthal Verlag von G. D. Bädeker, Essen. 1898.

Cours d'électricité, théorie et pratique. C. Sarazin. Paris, bei E. Bernard & Co. 1898. 632 Seiten mit 592 Figuren.

Elektricitätswerke, elektrische Kraftübertragung und elektrische Beleuchtung. Von Dr. W. Bermbach. Verlag von Lützenkirchen & Bröcking, Wiesbaden. 1898.

Praktisches Wörterbuch der Elektrotechnik und Chemie in deutscher, englischer und spanischer Sprache. Von Paul Heine, unter Mitwirkung von Dr. E. Sanchez-Rosal. Verlag von Gerhard Küthmann, Dresden. 1898.

2. Theoretische und technische Chemie.

Leitfaden der Eisenhüttenkunde. Von Th. Beckert, Hütteningenieur und Direktor der Königl. Maschinenbau- und Hüttenschule in Duisburg. 2. Auflage. I. Feuerungskunde. Verlag von J. Springer, Berlin. 1896.

Roscoe-Schorlemmer's kurzes Lehrbuch der Chemie. Von Sir Henry E. Roscoe, Professor an der Victoria-Universität Manchester, und Dr. Alexander Classen, Geh. Regierungsrath, Professor an der Königl. technischen Hochschule Aachen. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1898.

Quantitative chemical Analysis by Electrolysis by A. Classen. Uebersetzung der vierten Auflage von W. H. Herrick und B. B. Boltwood. XII und 301 Seiten mit 86 Textabbildungen und 6 Tafeln. Verlag bei John Wiley & Sons, New York.

3. Theoretische und technische Elektrochemie.

Der elektrische Widerstand der Metalle. Von C. Liebenow. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S. Preis 2,40 Mk.

Praktisches Wörterbuch der Elektrotechnik und Chemie in deutscher, englischer und spanischer Sprache. Von Paul Heine, unter Mitwirkung von Dr. E. Sanchez-Rosal. Verlag von Gerhard Küthmann, Dresden. 1898.

Angewandte Elektrochemie. Von Dr. F. Peters. II. Band: Anorganische Elektrochemie. III. Band: Organische Elektrochemie.

Die Akkumulatoren für Elektricität. Von Prof. Dr. Edmund Hoppe. 425 Seiten, mit zahlreichen in den Text gedruckten Abbildungen. Dritte, neu bearbeitete Auflage. Berlin, Verlag von Julius Springer. 1898.

Transportable Akkumulatoren. Anordnung, Verwendung, Leistung, Behandlung und Prüfung derselben. Nach praktischen Erfahrungen dargestellt von Johannes Zacharias, Ingenieur. 259 Seiten, mit 69 Abbildungen im Text. Berlin, W. und S. Löwenthal. 1898.

Handbuch der elektrischen Akkumulatoren. Auf Grundlage der Erfahrung und mit besonderer Berücksichtigung der technischen Herstellung von P. Schoop, Doktor der Naturwissenschaften, Elektrochemiker u. s. w. 514 Seiten, mit 193 Abbildungen. Stuttgart, F. Enke. 1898.

Das Leitvermögen der Elektrolyte, insbesondere der Lösungen, Methoden, Resultate und chemische Anwendung. Von Dr. F. Kohlrausch, Präsident, und Dr. L. Holborn, Mitglied der physikalisch-technischen Reichsanstalt. Leipzig, bei Teubner. 1898. 212 Seiten, mit Tafel und Figuren.

Grundriss der technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage. Von Dr. F. Haber, Privatdozent für technische Chemie an der technischen Hochschule Karlsruhe. Verlag von R. Oldenbourg, München u. Leipzig. 1898.

4. Regelmässig erscheinende Werke.

Fortschritte der Elektrotechnik. Vierteljahresberichte. Herausgegeben von Dr. K. Kahle. Verlag von J. Springer, Berlin. 1898.

Reichs-Chemikerkalender für 1898. Herausgegeben von Dr. K. Hoffmann. Verlag von Ed. Baldamus. 1897.

Jahrbuch der Chemie. Unter Mitwirkung von Beckurts, Bischoff, Dürre, Eder, Friedländer, Häussermann, Küster, Lewkowitsch, Märcker, Röhmann, Seubert, herausgegeben von Richard Meyer. VII. Jahrgang, 1897. Verlag von F. Vieweg & Sohn, Braunschweig. 1898.

The Mineral Industry, its statistics, technology and trade in the United States and other countries to the end of 1897. Herausgegeben von R. P. Rothwell, Bd. VI, Verlag der Scientific Publishing Co., New York u. London. Preis 5 Doll.

Jahrbuch der Elektrochemie. Berichte über die Fortschritte des Jahres 1897. Unter Mitwirkung von K. Elbs, F. W. Küster und H. Danneel, herausgegeben von W. Nernst u. W. Borchers. IV. Jahrgang. Verlag von W. Knapp in Halle a. S. 1898.

Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie für 1897. Von Prof. Dr. F. Fischer. Verlag von O. Wiegand, Leipzig. 1898.

Chemikerkalender 1899. Von Dr. R. Biedermann. 20. Jahrgang. Verlag von J. Springer, Berlin.

Fehlands Ingenieurkalender 1899, für Maschinen- und Hütteningenieure, herausgegeben von Th. Beckert-Duisburg und A. Pohlhausen-Mittweida. 21. Jahrgang. Verlag von J. Springer, Berlin.

Berg- und Hüttenkalender für 1899. Verlag von G. D. Bädeker, Essen.

5. Vorträge und andere kürzere Abhandlungen.

Die elektrischen Transformationsmethoden von Ingenieur C. P. Feldmann, und die **Motor-Elektricitätszähler** von Ingenieur G. Hummel bilden den Inhalt des 9. Heftes der Sammlung elektrotechnischer Vorträge, herausgegeben von Prof. Dr. E. Voit. Verlag von F. Enke, Stuttgart. 1898.

Autoren-Register.

(Die in Klammern stehenden Zahlen beziehen sich auf Patentnachrichten, für S. 466—468 auf Bücherschau ohne besprechenden Text.)

Sach-Register.

